

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-258638

(43)Date of publication of application : 09.10.1995

(51)Int.Cl.

C09K 19/38  
C09K 19/42  
G02F 1/13  
G02F 1/1333

(21)Application number : 07-035170

(71)Applicant : MERCK PATENT GMBH

(22)Date of filing : 23.02.1995

(72)Inventor : GOULDING MARK

(30)Priority

Priority number : 94 94102698 Priority date : 23.02.1994 Priority country : EP

## (54) LIQUID CRYSTALLINE MATERIAL

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a new liq. crystalline material compsn. which is useful in the preparation of cholesteric films usable for various optical and electrooptic applications by including a specified liq. crystalline material forming a permanently oriented network in a low-mol.wt. liq. crystalline material.

**CONSTITUTION:** This liq. crystalline material compsn. is in the form of an anisotropic gel comprising: (A) a monotropic or enantiotropic liq. crystalline material obtd. by (co)polymn. of a chiral polymerizable compd.; and (B) a low-mol.wt. liq. crystalline material, wherein the component A forms a permanently oriented network in the component B. The component A is pref. a liq. crystalline material or the like, contg. a constituent element represented by formula II, obtd. by polymn. of a chiral mesogen compd. represented by formula I (wherein R' represents CH<sub>3</sub> or C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R<sub>4</sub> represents CH<sub>2</sub>=CH-, CH<sub>2</sub>=CH-O- or the like; P represents a 12C or lower alkylene; X represents O, S or the like; A<sub>3</sub> represents 1,4-phenylene or 1,4-cyclohexylene; Z<sub>2</sub> represents OCH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> or the like; m is 1 to 10; O is 0 to 3; u is 0 or 1; and n and p are each 0 to 2). A compd., represented by formula I wherein R<sub>0</sub> represents CH<sub>3</sub>, is a new material.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.02.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-258638

(43) 公開日 平成7年(1995)10月9日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 19/38		9279-4H		
19/42		9279-4H		
G 0 2 F 1/13	5 0 0			
1/1333				

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願平7-35170
(22) 出願日	平成7年(1995)2月23日
(31) 優先権主張番号	94102698/1
(32) 優先日	1994年2月23日
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)

(71) 出願人	591032596
	メルク パテント ゲゼルシャフト ミッ ト ベシュレンクテル ハフツング MERCK PATENT GESELL SCHAFT MIT BESCHRAN KTER HAFTUNG ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダルム シュタット フランクフルター シュトラ ーセ 250
(74) 代理人	弁理士 若林 忠

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶状物質

(57) 【要約】

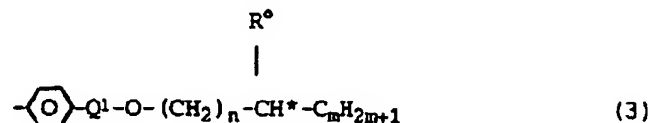
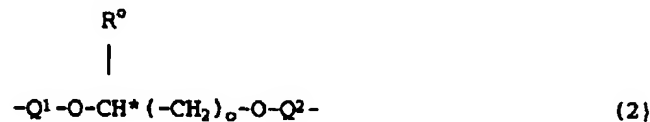
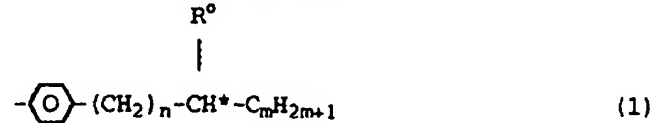
【目的】 種々の光学的及び電気光学的応用に使用可能なコレステリックフィルムを生産するのに最適な新規なキラル反応性液晶状化合物及び組成物を提供する。

【構成】 重合した単変性又は互変性の液晶状物質及び低分子量の液晶状物質からなる異方性ゲルの形態をなし、該重合した物質 a) が該低分子量の液晶状物質 b) において永久配向ネットワークを形成する液晶状物質であって、物質 a) はキラルな重合可能化合物の (共) 重合によって得る。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合した単変性又は互変性の液晶状物質及び低分子量の液晶状物質を含む異方性ゲルの形態をなし、該重合した物質a)が該低分子量の液晶状物質b)中において永久配向ネットワークを形成する液晶状物質\*

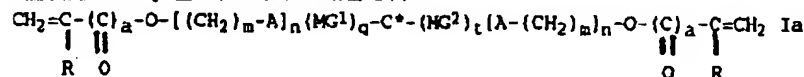


【但し上記式(1)～(4)においてR<sup>o</sup>はCH<sub>3</sub>、C、H、F、Cl、CN又はCF<sub>3</sub>であり、Q<sub>1</sub>及びQ<sub>2</sub>は各々独立にCO又は単結合であり、nは0、1又は2であり、

【但し上式においてR<sup>o</sup>はCH<sub>2</sub>=CW-COO-、  
【化2】



HWN-, CH<sub>2</sub>=CH-, CH<sub>2</sub>=CH-O-又はHS-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-COO-であって、WはH、Cl又は炭素原子数が1～5のアルキルを表わし、mは1～7であり、Pは炭素原子数が12以下のアルキレンであり、1個以上の非隣接CH<sub>2</sub>基が-O-によって置き換えられることが可能であり、Xは-O-, -S-, -COO-, -OCO-又は単結合であり、R<sup>1</sup>は置換されていない、又はハロゲンによってモノー又はポリー置換された炭素原子数15以下のアルキルラジカルであり、これらのラジカル中の1個以上のCH<sub>2</sub>基が、いずれの場合も★



【但し上式においてRはH、CH<sub>3</sub>又はClであり、

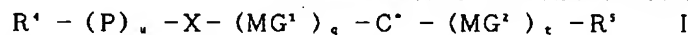
2

\*であって、前記重合した物質a)がキラルな重合可能化合物の(共)重合によって得ることができることを特徴とする前記液晶状物質。

【請求項2】 前記物質a)が次式(1)～(4):  
【化1】

※mは1～10の間の整数であり、そしてoは1、2又は3である。]から選ばれる構成要素を含む重合した液晶状物質である請求項1に記載の液晶状物質。

※30 【請求項3】 前記物質a)が次式I:



★互いに独立に-O-, -S-, -CO-, -OCO-, -CO-O-又は-O-CO-O-によって、各酸素原子が互いに直接に連結しないような状態で置き換えられることが可能であり、あるいは別にR<sup>1</sup>はR<sup>1</sup>-(P)<sub>u</sub>-X-に定義した各意味のうちの1つを有し、MG<sup>1</sup>及びMG<sup>2</sup>は各々独立に芳香族環システム又は場合によっては橋架け基によって連結された2個以上の環システムを含むメソゲン性基であり、

C\*は光学的に活性な基であり、q及びtは各々独立に0又は1であり、そしてuは0又は1である。]で示されるキラルな重合可能化合物から得ることができる請求項2に記載の液晶状物質。

【請求項4】 前記物質a)が次式Ia:

【化3】

50 Aは-O-, -CO-O-, -O-CO-又は単結合で

あり、

aは0又は1であり、

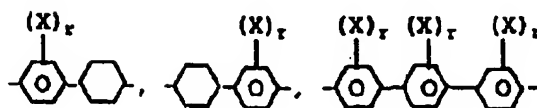
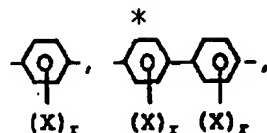
C\*は請求項2の式(2)及び(4)から選ばれる光学活性基であり、

q及びtは前掲の意味を有し、

\*sは1-6の間の整数であり、そしてn及びmは0-20の間の整数であり、

MG<sup>1</sup>及びMG<sup>2</sup>は次の各式:

【化4】

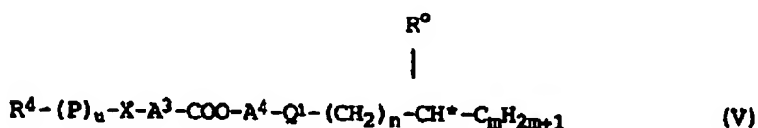
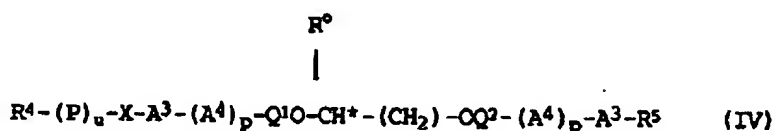
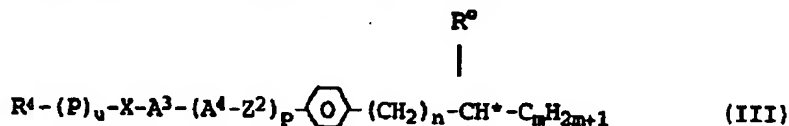


(但し上式中において、XはCN又はFであり、かつ、rは0、1又は2である。)から選ばれる。]で示されるビスアクリレート又はビスビニルエーテルから得る\*

※とができる請求項3に記載の液晶状物質。

【請求項5】 前記物質a)が式(III)-(V):

【化5】

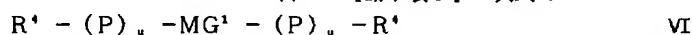


【但し上記式において、R<sup>0</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、P、X、O、Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>、n、u及びmは前掲の意味と同じであり、A<sup>3</sup>及びA<sup>4</sup>は各々独立に、場合によってフッ素化された1,4-フェニレンでその中の1又は2ケのCH基がNによって置き換えられていてもよく、もしくは1,4-シクロヘキシレンでその中の1又は2ケの非隣接のCH基がOで置き換えられていてもよい。Z<sup>2</sup>は-CO-O-, -O-CO-, -OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>O-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -C≡C-, -C≡C-C≡C-又は単結合である。Pは0、1又は2である。】から選ばれる少なくとも1つのキラル化合物の(共)重合によって得ることができる請求項1ないし4のいずれか1項に記載の液晶状物質。

★【請求項6】 前記物質a)が、R<sup>0</sup>がCH<sub>3</sub>、又はC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、である少なくとも1つのキラルなメソゲン性化合物の重合によって得ることができる請求項5に記載の液晶状物質。

【請求項7】 基板として光透過性の2個の対向するプレートからなり、該プレートには互いに対向する両面上に光透過性材料でなる電極が設けられており、偏光層及びシーリング材料を担っている該電極はプレートの両端間に設けられており、プレートとシーリング材料の間のスペース中に液晶状物質が導入されているディスプレイセルであって、該液晶状物質が請求項1-6に示した少なくとも2つの異なる液晶状物質で構成されることを特徴とする前記ディスプレイセル。

★【請求項8】 次式VI:



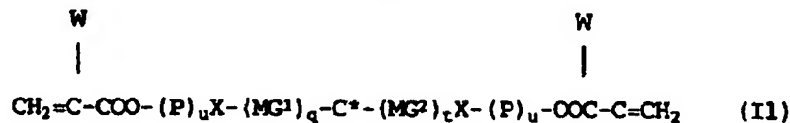
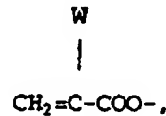
【但し上式において、R<sup>4</sup>、P及びuは前掲の意味と同じであり、MG<sup>1</sup>はメソゲン性基である。】で表わさ

5

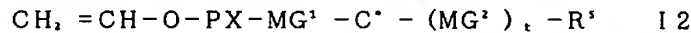
れる少くとも1つの二官能反応性アキラル化合物及び請求項3の式I、好ましくは請求項5の式III-Vから選ばれた少くとも1つのモノ反応性キラル化合物とからなる共重合可能な前駆物質。

【請求項9】 式IIIの少くとも1つの二官能反応性アキラル化合物、及びR'が次式：

【化6】



【但し上式において、W、P、X、MG<sup>1</sup>、MG<sup>2</sup>、q、u及びtは請求項3の式Iと同じ意味を有し、そしてC\*は光学活性基であって請求項2に示した構成要



においてP、X、MG<sup>1</sup>、MG<sup>2</sup>、C\*、R<sup>1</sup>及びtが請求項3の式Iと同じ意味を有する、式I2で表わされるキラル重合可能化合物。

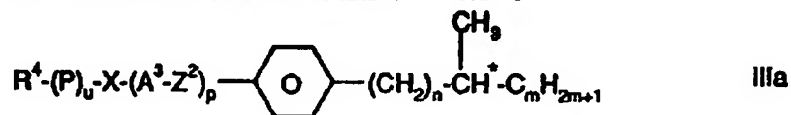
【請求項13】 次の工程：

a) 請求項8ないし10の共重合可能前駆物質又は請求項11の式I1又は請求項12の式I2の二官能反応性★



において、P、X、MG<sup>1</sup>、Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>及びR<sup>1</sup>が請求項2の式(2)および請求項3の式Iの意味と同じであり、そしてR<sup>1</sup>がCH<sub>2</sub>=C-COO-又はCH<sub>2</sub>=C-H-Oである、式I3で表わされる反応性キラル化合物。

【請求項15】 式I3においてQ<sup>1</sup>及びQ<sup>2</sup>が単結合☆



において、R<sup>1</sup>、P、X、A<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>、u及びnが請求項5の式IIIと同じ意味を有し、pは1又は2、そしてmは2-10の間の整数である、式III aのモノ官能反応性化合物。

【請求項18】 式III aのnが1であり、かつ、mが2である請求項17記載のモノ官能反応性化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、重合したモノトロピック(単変性)又はエナンチオトロピック(互変性)の液晶状物質と低分子量の液晶状物質を含むアニソトロピック(異方性)ゲルの形態での液晶状物質に関する。該重

6

\*【この式において、WはH、Cl又は炭素原子数が1-5のアルキルである。】で表わされるアクリレートラジカルである式Iの少くとも1つの反応性キラル化合物とからなる請求項8に記載の共重合可能な物質。

【請求項10】 式IIIの少くとも1つの化合物、及びR'が式CH<sub>2</sub>=CH-O-のビニルエーテルである式Iの少くとも1つの化合物とからなる請求項8に記載の共重合可能な物質。

【請求項11】 次式I1：

【化7】

10

\*

※素である式(2)及び式(4)から選ばれる。】で表わされる二官能反応性キラル化合物。

【請求項12】 式I2

★キラル化合物を、UV開始剤及び場合によって添加物の存在下でモノマーの状態において処方し、

b) この処方された前駆物質をその場でUV重合させるからなるステップによって得ることのできるコレステリックフィルム。

【請求項14】 式I3

☆である請求項14記載の反応性キラル化合物。

【請求項16】 式I3のR<sup>1</sup>が炭素原子数15以下のアルキル又はアルケニルである請求項14又は15に記載のモノ官能反応性化合物。

【請求項17】 式III a

【化8】

合した物質a)は該低分子量液晶状物質b)中において永久配向ネットワークを形成し、この重合物質a)はキラル重合可能化合物の(共)重合によって取得可能であることを特徴とする。

【0002】さらに本発明は、基板として光透過性の2個の対向するプレートからなり、該プレートには、互いに対向する両面上に光透過性材料の電極が設けられており、配向層及びシーリング材料を担う該電極はプレートの両端の間に設けられており、プレートと例えばリング状の形のシーリング材との間のスペース中に液晶状物質が導入されているディスプレイセルに関する。

【0003】

【従来の技術】ヨーロッパ特許出願EP451905には、重合した液晶状物質と低分子量のネマティック液晶状物質からなるアニソトロピックゲル形態の液晶状物質が記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、種々の光学的及び電気光学的応用に使用することのできるコレステリックフィルムを生産するのに最適な、新規なキラル反応性液体化合物と組成物を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によって得られる液晶状物質中では重合物質a)が低分子液晶状物質b)中において永久配向ネットワークを形成しており、\*

\*この低分子液晶状物質はコレステリック相を呈することが特徴である。この物質b)が物質a)のネットワークの周囲に連続相を形成することが好ましい。

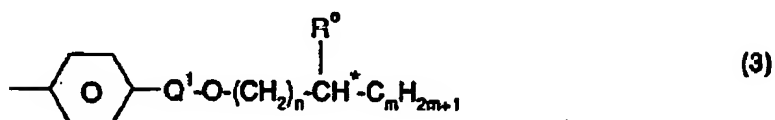
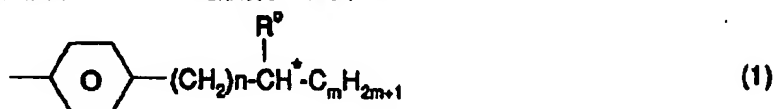
【0006】本発明の好ましい実施態様は以下のとおりである：

(a) 物質a)がキラル(メター)アクリレート、エポキシ化合物、ビニルエーテル化合物及びチオレン化合物から選ばれる液晶状物質。

(b) 物質a)が以下の式(1)～(4)から選ばれる構成要素を含む重合した液晶状物質である液晶状物質。

【0007】

【化9】



上記式中、 $\text{R}^0$  は $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{CN}$ 又は $\text{CF}_3$ であり、 $\text{Q}^1$ 及び $\text{Q}^2$ は各々独立に $\text{CO}$ 又は単結合であり、 $n$ は0、1又は2であり、 $m$ は1～10の間の整数であり、そして $o$ は1、2又は3である。 ※

$\text{R}^1 = (\text{A}^1 - \text{Z}^1) \text{---} \text{R}^2$

上式中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は各々独立に炭素原子数が16以下の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル又はアルケニルであって、1又は2個の非隣接 $\text{CH}_2$ 基が $\text{---O---}$ 、 $\text{---CO---O---}$ 、 $\text{---O---CO---}$ 又は $\text{---O---CO---O---}$ によって置き換えられていてよく、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ のうちの1個は $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{CF}_3$ 、 $\text{OCF}_3$ 、 $\text{H}$ 又は $\text{CN}$ であってもよく、 $\text{R}^1$ は好ましくは炭素原子数1～7を有するアルキル又はアルコキシであり、そして $\text{R}^2$ は好ましくは $\text{CN}$ である。 $\text{A}^1$ 及び $\text{A}^2$ は各々独立に、場合によってフッ素化された1、4-フェニレンでその中の1又は2ケの $\text{CH}$ 基が $\text{N}$ によって置き換えられていてもよく、もしくは1、4-シクロヘキシレンでその中の1又は2ケ

※(c) 物質b)が式(1)の少くとも1つの化合物を含む液晶状物質。

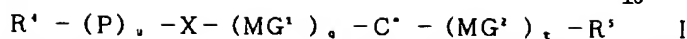
【0008】

(1)

の非隣接の $\text{CH}_2$ 基が $\text{O}$ で置き換えられていてもよい。そして好ましくは場合によっては1～2ケの $\text{F}$ 原子によって置換された1、4-フェニレン又は1、4-シクロヘキシレンである。 $\text{Z}^1$ 及び $\text{Z}^2$ は各々独立に $\text{---CO---O---}$ 、 $\text{---O---CO---}$ 、 $\text{---OCH}_2\text{---}$ 、 $\text{---CH}_2\text{O---}$ 、 $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{---}$ 、 $\text{---C}\equiv\text{C---}$ 、 $\text{---C}\equiv\text{C---C}\equiv\text{C---}$ 又は単結合であり、好ましくは $\text{---CO---O---}$ 又は単結合である。 $o$ は1、2又は3である。

(d) 物質a)が下記式Iのキラルであって重合可能な化合物から得ることができることを特徴とする前記式(1)～(4)に記載の液晶状物質であり、

9



[上式中、R' は  $CH_2 = CW - COO -$ ,

[0009]

[化10]

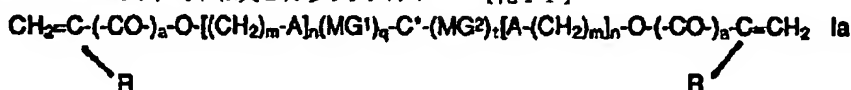


HWN-,  $CH_2 = CH -$ , HWC-C-,  $CH_2 = C$   
H-O-又はHS- $CH_2 - (CH_2)_m - COO -$ で  
あって、これらの式中WはH, C1又は炭素原子数1-  
5のアルキルであり、そしてmは1-7である。Pは炭  
素原子数12以下のアルキレンであり、それは又、1個  
以上の非隣接 $CH_2$ 基が-O-によって置き換えられる  
こともできる。Xは-O-, -S-, -COO-, -O  
CO-又は単結合であり、R' は未置換、ハロゲンによ  
ってモノ-又はポリ-置換されている炭素原子数15以  
下のアルキルラジカルであり、それは又これらのラジカ\*

\*ル中の1個以上の $CH_2$ 基がいずれも互いに独立に-O  
-, -S-, -CO-, -OCO-, -CO-O-又は  
-O-CO-O-によって、各酸素原子が互いに直接に  
連結しないような状態で置き換えられることもでき、あ  
るいは別にR' はR' - (P), -X-に定義した各意  
味のうちの1つを有する。MG' 及びMG' は各々独立  
に芳香族環システム又は場合によっては橋架けとなる基  
によって連結された2個以上の環システムを含むメソ-  
ゲン性基である。C\* は光学的活性基であり、好ましく  
は前記構成要素(1)-(4)から選ばれる。q及びt  
は各々独立に0又は1であり、そしてuは0又は1であ  
る。] 好ましくは物質a) が下記式1aのビスアクリレ  
ート又はビスビニルエーテルから得ることができる液晶  
状物質。

[0010]

[化11]

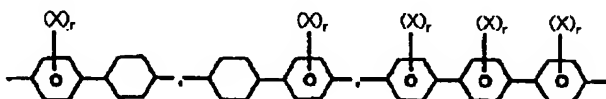
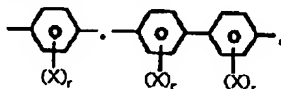


上記式中、RはH,  $CH_3$  又はC1であり、Aは-O  
-, -CO-O-, -O-CO-又は単結合であり、C  
\* は前記構成要素(2)及び(4)から選ばれる光学的  
活性基であり、q及びtは前に掲げた意味を有し、a  
は0又は1であり、sは1-6の間の整数であり、そして

※n及びmは0-20の間の整数であり、MG' 及びM  
G' は下記式:

[0011]

[化12]



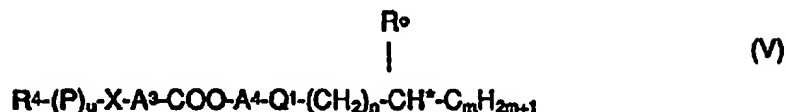
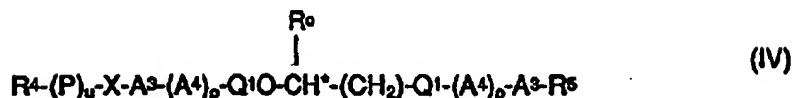
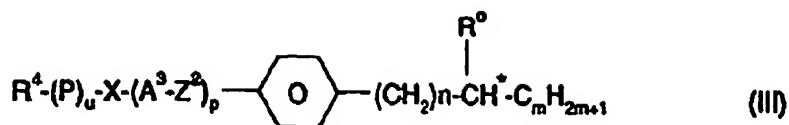
から選ばれるものであり、式中XはCN又はFであり、  
そしてrは0, 1又は2である。

(e) 物質a) が下記式III-Vから選ばれる少くとも  
1つのキラル化合物の(共)重合によって得ることがで

きる液晶状物質であり、

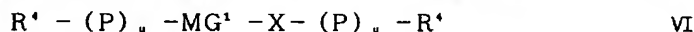
[0012]

[化13]



[上記各式中、 $R^0$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $P$ 、 $X$ 、 $o$ 、 $Q^1$ 、 $Q^2$ 、 $n$ 、 $u$ 及び $m$ は前掲の意味を有し、 $R^3$ は $R^1$ に対して掲げた意味を有し、 $A^3$ 及び $A^4$ は $A^1$ に対して掲げた意味を有し、 $Z^2$ は $Z^1$ に対して掲げた意味を有し、そして $p$ は0、1又は2である。]特に好ましくは、物質a)が、 $R^0$ が $CH_3$ 、又は $C_6H_5$ である少くとも1つのキラルメソゲン化合物の重合によって得ることができる液晶状物質。

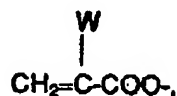
(f)物質a)が前記ゲル中において1-50%重量%の量、特に2-10%の量で存在する液晶状物質。 \*



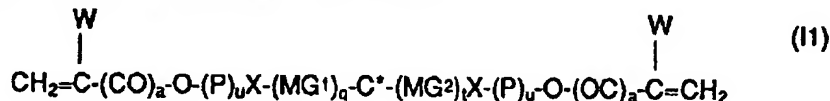
[但し上式中、 $R^4$ 、 $X$ 、 $P$ 及び $u$ は前掲の意味を有し、そして $MG^1$ はメソゲン性基である。]及び式I、好ましくは式III-Vから選ばれる少くとも1つのモノ反応性キラル化合物を含む共重合可能な前駆物質であり、好ましくは、式VIの少くとも1つの二官能反応性アキラル化合物と、 $R^4$ が次式:

【0015】

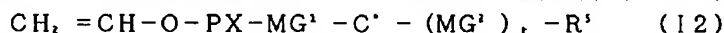
【化14】



[式中、 $W$ は(d)に掲げた意味を有する。]のアクリ※40



[上式中、 $W$ 、 $P$ 、 $X$ 、 $MG^1$ 、 $MG^2$ 、 $a$ 、 $q$ 、 $u$ 及び $t$ は前掲の意味を有し、 $C^*$ は光学的活性基であって★



[この式中、 $P$ 、 $X$ 、 $MG^1$ 、 $MG^2$ 、 $C^*$ 及び $t$ は前掲の意味を有する。]のキラル重合可能化合物にも関する。

\*【0013】本発明はさらに、基板として光透過性の2個の対向するプレートを含み、該プレートには互いに対向する両面上に光透過性材料の電極が設けられ、配向層及びシーリング材料を担う該電極はプレートの両端の間に設けられており、プレートとシーリング材料の間の隙間中に液晶状物質が導入されているディスプレイセルに関し、その際この液晶状物質は(a)~(f)に示したような少くとも2つの異なる液晶状物質で構成される。

【0014】本発明の別の観点は、下記式VIの少くとも1つの二官能反応性アキラル化合物、

※レートラジカルである式Iの少くとも1つの反応性キラル化合物とからなる物質であり、又は式VIの少くとも1つの化合物及び $R^4$ が式 $CH_2=CH-O-$ のビニルエーテルラジカルである式Iの少くとも1つの化合物を含む物質である。

【0016】好ましい実施態様は、式Iの少くとも1つの反応性キラル化合物が式Iの構成要素を表わし、特に $n$ が1、 $R^0$ が $CH_3$ であり、かつ $m$ が2である共重合可能物質である。

【0017】本発明はさらに、式(11):

【0018】

【化15】

★構成要素(2)及び(4)から選ばれる。]の二官能反応性キラル化合物に関し、さらに下記式(12):

【0019】本発明のさらに他の観点は、次のa)、

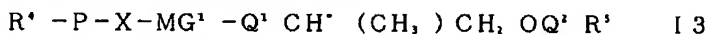
b)からなるステップによって得ることのできるコレス

50 テリックフィルムである。



13

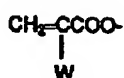
【0020】a) 前記式VIで表わされる少くとも1つの二官能反応性アキラル化合物及び式I、好ましくは式II I-Vから選ばれる少くとも1つのモノ反応性キラル化合物とからなる共重合可能な前駆物質；式IIIの少くとも1つの二官能反応性アキラル化合物及びR'が前記【化14】で表わされるアクリレートラジカルである式Iの少くとも1つの反応性キラル化合物とからなる共重合可能な物質；式IIIの少くとも1つの化合物およびR'が式CH<sub>2</sub>=CH-O-のビニルエーテルである式Iの\*



上記中、P、X、MG<sup>1</sup>、Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は前掲の意味を有し、R'は次式

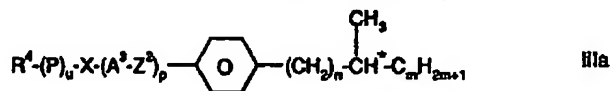
【0022】

【化16】



※

【化17】



で表わされる反応性キラル化合物に関し上式中、R'、P、X、A<sup>1</sup>、Z<sup>1</sup>、u及びnは式IIIに対して掲げた意味を有し、pは1又は2であり、そしてmは2-10の間の整数であり、特にmが2であってnが1であるものが好ましい。

\* 少くとも1つの化合物とからなる共重合可能な物質；または式I1又はI2の二官能反応性キラル化合物を、UV開始剤及び場合によって添加物の存在下でモノマーの状態において処方し、

b) 次いでこの処方された前駆物質をその場でUV重合させる。

【0021】本発明はさらに、下記式I3の反応性キラル化合物にも関する。

※又はCH<sub>2</sub>=CH-Oであり、好ましくはQ<sup>1</sup>及びQ<sup>2</sup>は単結合であり、特に、R'が炭素原子数15以下のアルキル又はアルケニルであり、R<sup>3</sup>及びmが前掲の意味を有するものが好ましい。

【0023】さらに、本発明は次式III a：

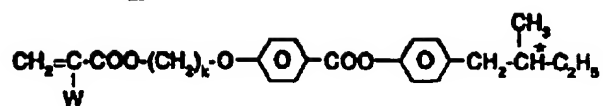
【0024】

【化17】

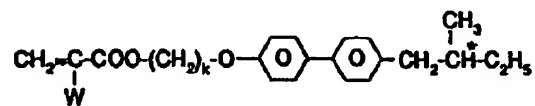
【0025】式III aの好ましい化合物は、以下の式II I a1-III a23：

【0026】

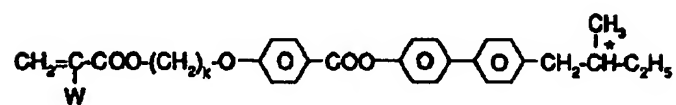
【化18】



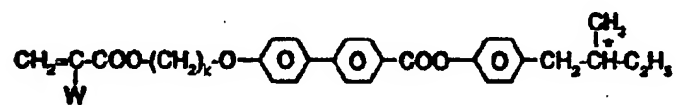
IIIa1



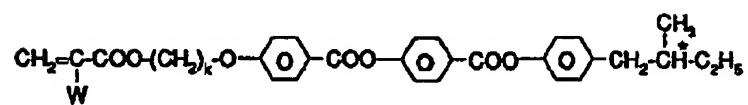
IIIa2



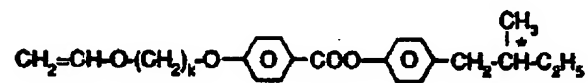
IIIa3



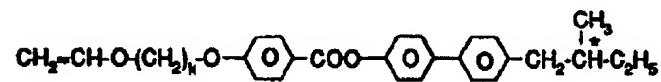
IIIa4



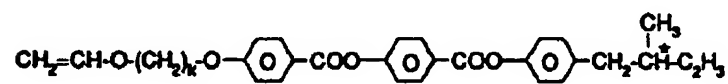
IIIa5



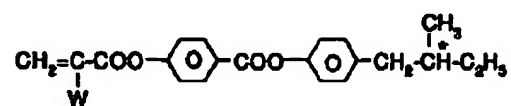
IIIa6



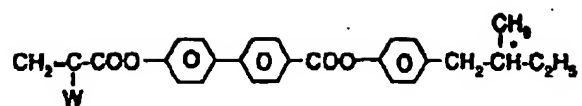
IIIa7



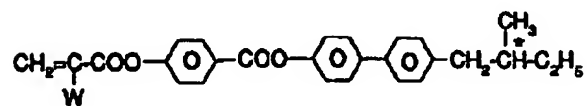
IIIa8



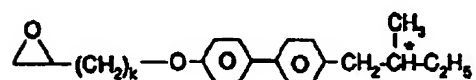
IIIa9



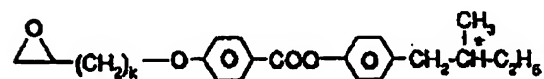
IIIa10



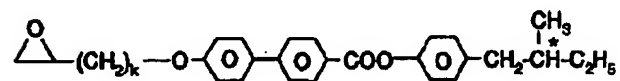
IIIa11



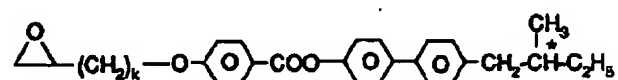
IIIa12



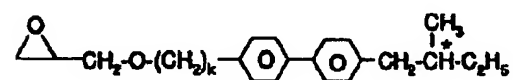
IIIa13



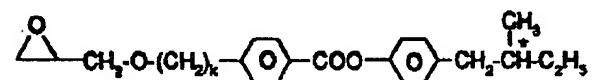
IIIa14



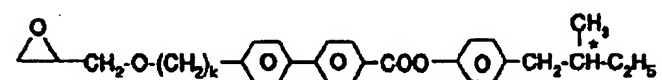
IIIa15



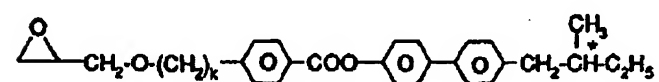
IIIa16



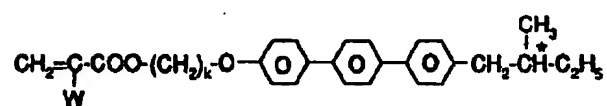
IIIa17



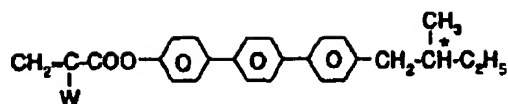
IIIa18



IIIa19



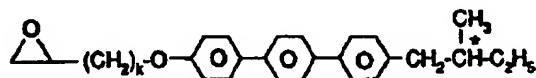
IIIa20



IIIa21



IIIa22



IIIa23

で表わされる各化合物であり、上式中、Wは前掲の意味を有し、kは2-10の間の整数であり、そしてフェニレン環は場合によってフッ素により置換される。式(1)ないし(4)から選ばれる構成要素からなる同様な低分子量メソゲン性化合物は公知であるか、又は公知の方法、例えば、

\* 1603076

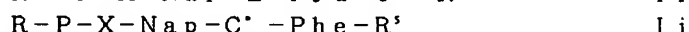
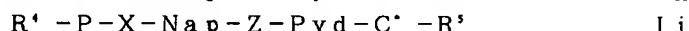
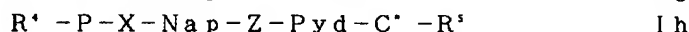
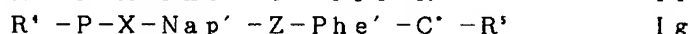
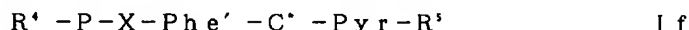
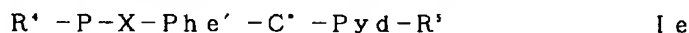
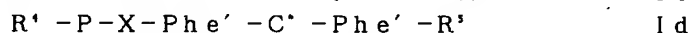
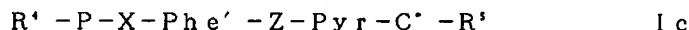
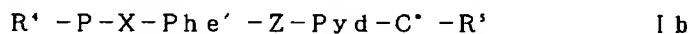
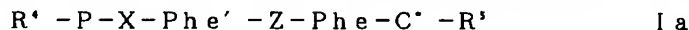
2) GB1603076

3) EP0168043

4) WO94/00532

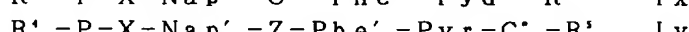
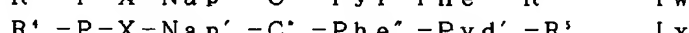
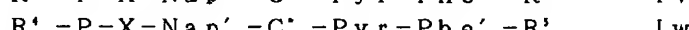
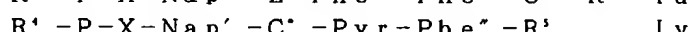
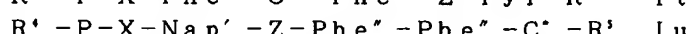
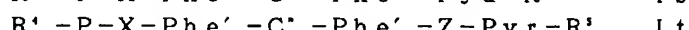
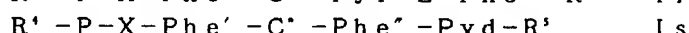
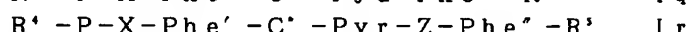
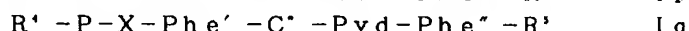
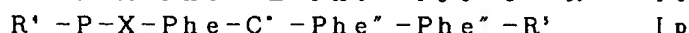
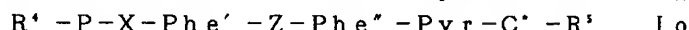
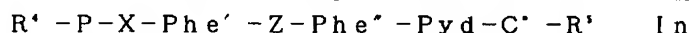
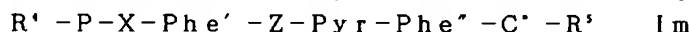
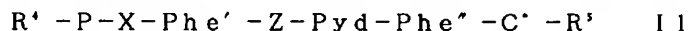
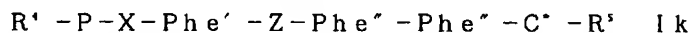
の各方法に類似して製造できる。

【0029】式Iは、下記式Ia-Ijの2個の環を有するキラル反応性液晶状化合物を包含し、



さらに下記式Ik-Iyの3個の環を有する化合物を包含する。 ※【0030】

※30



但し、上記式中、R', R<sup>S</sup>, P, X及びC\*は前掲の意味を有し、Pydはピリジン-2, 5ジイルを表わし、そしてPyrはピリジン-2, 5-ジイルを表わし、Zは-CO-O-, -O-CO-, -CH<sub>2</sub>O-, -OCH<sub>2</sub>-, -, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -C=C-又は単結合

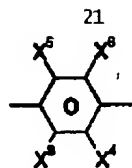
を表わす。

【0031】式Ia-Iyの化合物において、Phe'

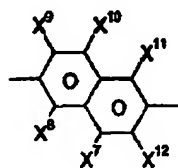
は下記式：

【0032】

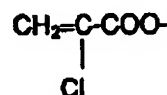
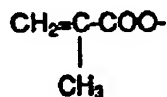
【化21】



で示される1, 4-フェニレン基を表わし、式中、 $X^3$  -  $X^6$  は各々独立にH、ハロゲン又はメチルを表わす。式I a - I yの化合物において、 $\text{Phe}''$  は置換されていないか、CN又はハロゲンによってモノ-又はポリ-置換された1, 4-フェニレン基であり、そして式I g - I j及びI u - I yにおいて、 $\text{Nap}'$  は下記式【0033】  
【化22】



で示されるナフタリン-2, 6-ジイル基であり、このものは置換されていないものか、又は $X^7$  -  $X^{12}$ のうち\*



上記式中、(alkyl)は $\text{C}_1$  -  $\text{C}_5$ のアルキルを示し、mは1-5である。式I a - I yの化合物において、スパーサー型基Pは炭素原子数2-4以下のアルキレンであり、1個以上の非隣接 $\text{CH}_2$ 基がOによって置き換えられることもできる。

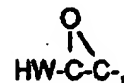
【0037】Pがアルキレンの場合は、Pは直鎖状又は分岐鎖状であってよい。特に好ましいPは、エチレン、プロピレン、ブチレン、1-メチルプロピレン、2-メチルプロピレン、ペンチレン、1-メチルブチレン、2-メチルブチレン、ヘキシレン、2-エチルブチレン、1, 3-ジメチルブチレン、ヘプチレン、1-メチルヘキシレン、2-メチルヘキシレン、3-メ

\*の4個以下は各々独立にハロゲンであって他のXはHを示すものを表わす。式I a - I tの化合物が好ましく、特に好ましいものは式I a - I f, I k - I tの化合物であり、さらに好ましいものは式I a, I d, I k, I p及びI qの化合物である。

【0034】式I a - I yの化合物において、 $\text{R}'$ は $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-$ , 下記式:

【0035】

【化23】



$\text{HWM}-$ ,  $\text{HS}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_m-\text{COO}-$ であり、式中WはH, Cl又は炭素原子数1-5のアルキルであり、mは1-7である。好ましくは、 $\text{R}'$ はビニルエーテル基、アクリレート基、アミノ基又はメルカプト基であり、特に好ましい $\text{R}'$ は以下の意味を有するものである。

【0036】

【化24】

R4-1

R4-2

R4-3

R4-4

R4-5

R4-6

R4-7

R4-8

チルヘキシレン、4-メチルヘキシレン、5-メチルヘキシレン、6-メチルヘキシレン、オクチレン、3-エチルヘキシレン、ノニレン、1-メチルオクチレン、2-メチルオクチレン、7-メチルオクチレン、デシレン、ウンデシレン、ドデシレン、2-メチルウンデシレン、2, 7, 5-トリメチルノニレン又は3-プロピルノニレンである。

【0038】Pがモノ-又はポリオキサアルキレンの場合、Pは直鎖状又は分岐鎖状であってよい。特にPは、1-オキサーエチレン、1-オキサプロピレン、2-オキサプロピレン、1-オキサブチレン、2-オキサブチレン、1, 3-ジオキサブチレン、1-オキサーヘ

ンチレン、2-オキサベンチレン、3-オキサベンチレン、2-オキサ-3-メチルブチレン、1-オキサヘキシレン、2-オキサヘキシレン、3-オキサヘキシレン、1, 3-ジオキサヘキシレン、1, 4-ジオキサヘキシレン、1, 5-ジオキサヘキシレン、1-オキサヘブチレン、2-オキサヘブチレン、1, 3-ジオキサヘブチレン、1, 4-ジオキサヘブチレン、1, 5-ジオキサヘブチレン、1, 6-ジオキサヘブチレン、1, 3, 5-トリオキサヘブチレン、1-オキサオクチレン、2-オキサオクチレン、3-オキサオクチレン、4-オキサオクチレン、1, 3-ジオキサオクチレン、1, 4-ジオキサオクチレン、1, 4-ジオキサノニレン、1, 4-ジオキサデシレン、1, 4-ジオキサウンデシレン及び1, 3, 5-トリオキサドデシレンである。

【0039】Xは-O-, -S-, -COO-, -OCO-又は単結合であり、特に-O-, -COO-, -OCO-又は単結合である。Xが-O-, -S-, 又は-OCO-である場合、Qの隣接CH<sub>2</sub>-基は-O-によって置き換えられない。Zは好ましくは-COO-, -OCO-, -CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>-又は単結合であり、特に-CO-O-又は単結合である。

【0040】R<sup>1</sup>は未置換、ハロゲンによってモノ又はポリ置換された炭素原子数15以下のアルキルラジカルであり得、それは又、これらのラジカル中の1つ以上のCH<sub>2</sub>基が、各々の場合互いに独立に、-O-, -S-, -CO-, -OCO-, -COO-又は-O-CO-O-によって、置き換えられることもできる。このとき、酸素原子は直接互いに連結しないような状態で置換される。

【0041】R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>及び/又はR<sup>4</sup>が各独立にアルキルラジカル又はアルコキシラジカルであるときは、直鎖状又は分岐鎖状であり得る。好ましくは、それは炭素原子数2, 3, 4, 5, 6, 7又は8を有する直鎖状であり、したがって、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘブチル、オクチル、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、ヘキソキシ、ヘプトキシ又はオクトキシ、そしてさらに、メチル、ノニル、デシル、ウンデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、メトキシ、ノノキシ、デコキシ、ウンデコキシ、ドデコキシ、トリデコキシ又はテトラデコキシが好ましい。

【0042】R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>が互いに独立にオキサアルキルであるときは、直鎖状の2-オキサプロピル(=メトキシメチル)、2-オキサブチル(=エトキシメチル)又は3-オキサブチル(=2-メトキシエチル)、2-, 3-又は4-オキサペンチル、2-, 3-, 4-又は5-オキサヘキシル、2-, 3-, 4-, 5-又は6-オキサヘブチル、2-, 3-, 4-, 5-, 6-又は7-オキサオクチル、2-, 3-, 4-,

5-, 6-, 7-又は8-オキサノニル、2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-又は9-オキサデシルが好ましい。

【0043】好ましいキラルラジカル-C<sup>\*</sup>-R<sup>1</sup>は、互いに独立に、2-ブチル(=1-メチルプロピル)、2-メチルブチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、2-エチルヘキシル、2-プロピルペンチル、2-オクチル、特に、2-メチルブチル、2-メチルブトキシ、2-メチルペントキシ、3-メチルペントキシ、2-エチルヘキソキシ、1-メチルヘキソキシ、2-オクチルオキシ、2-オキサ-3-メチルブチル、3-オキサ-4-メチルペンチル、4-メチルヘキシル、2-ノニル、2-デシル、2-ドデシル、6-メチルオクトキシ、6-メチルオクタニルオキシ、5-メチルヘブチルオキシカルボニル、2-メチルブチリルオキシ、3-メチルバレリルオキシ、4-メチルヘキサノイルオキシ、2-クロロプロピオニルオキシ、2-クロロ-3-メチルブチリルオキシ、2-クロロ-4-メチルバレリルオキシ、2-クロロ-3-メチルバレリルオキシ、2-メチル-3-オキシペンチル、2-メチル-3-オキサヘキシル、1-メトキシプロピル-2-オキシ、1-エトキシプロピル-2-オキシ、1-プロポキシプロピル-2-オキシ、1-ブトキシプロピル-2-オキシ、2-フルオロオクチルオキシ、2-フルオロデシルオキシである。

【0044】R<sup>1</sup>は、前述のR<sup>4</sup>-P-Xに対して掲げた意味のうちの1つをもつこともできる。R<sup>1</sup>が場合によって置換されたアルキルラジカルであるときは、R<sup>1</sup>は好ましくはビニル又はアクリレート基であり、一方、R<sup>2</sup>がR<sup>4</sup>-P-Xであるときは、R<sup>2</sup>に対して前掲したすべての意味を有するR<sup>4</sup>が好ましい。

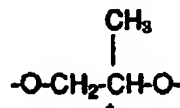
【0045】式Iの化合物は一部新規であり、一部は例えばEP0399279又はUSP5,252,251から公知である。しかし、これらの特許は強誘電性液晶状ポリマーに関するものであり、重合した物質がネットワークを形成する物質とか二官能反応性キラル化合物について、さらにはキラルビニルエーテル誘導体についての示唆は何ら含まれていないのである。

【0046】G. Galli, et al. はMacromol. Chem. 187, 289-296(1986)に、サーモクロミックな挙動を示さない、3-メチルヘキシル-1, 6-ジオールに基くキラルビスアクリレートについて記載している。

【0047】C<sup>\*</sup>が次式:

【0048】

【化25】

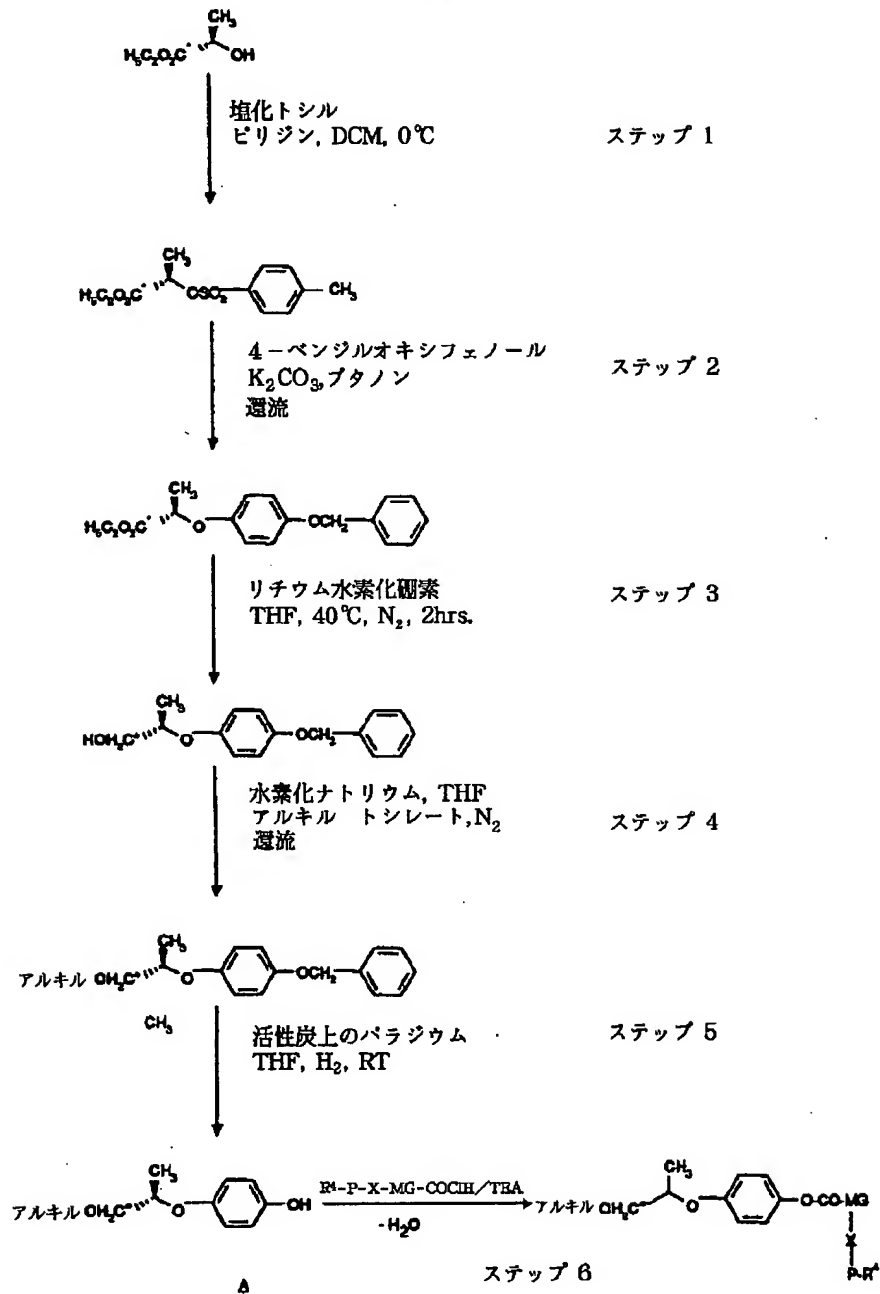


の基である式Iの化合物は、次のスキーム1又は2に従  
ってつくられる： \*【0049】

【化26】

スキーム1

\*

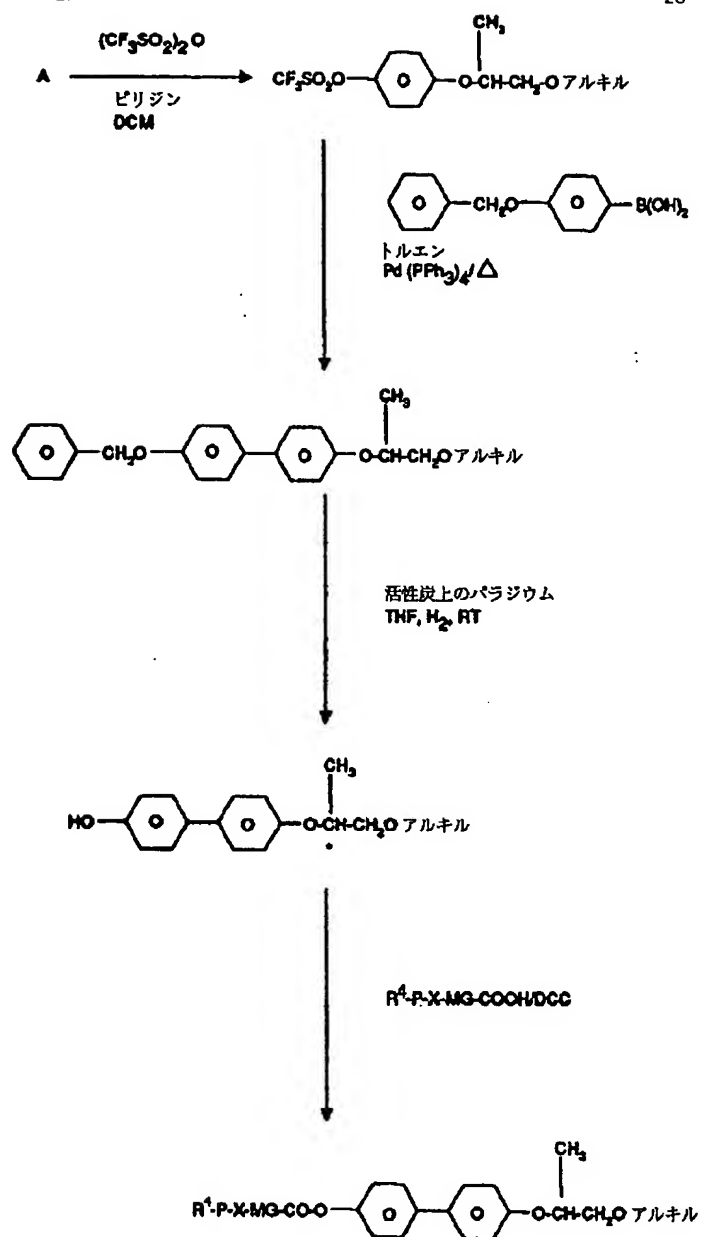


スキーム2  
【0050】

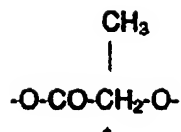
【化27】

27

28



C\* が次式：  
 【0051】  
 【化28】

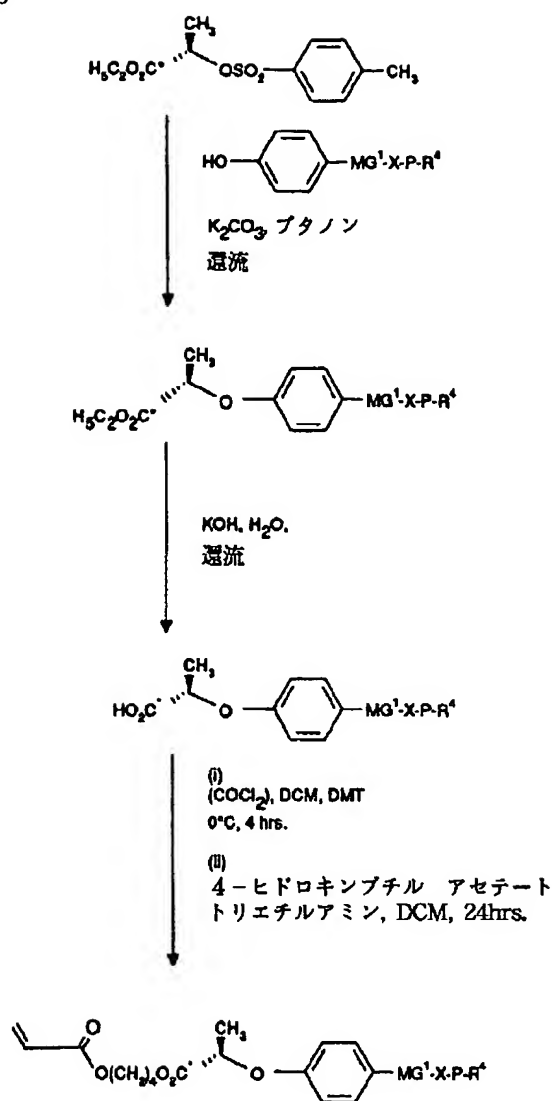


の基である式Iの化合物は次のスキーム3及び4に従ってつくられる：

スキーム3  
 【0052】  
 【化29】

40





スキーム4  
【0053】

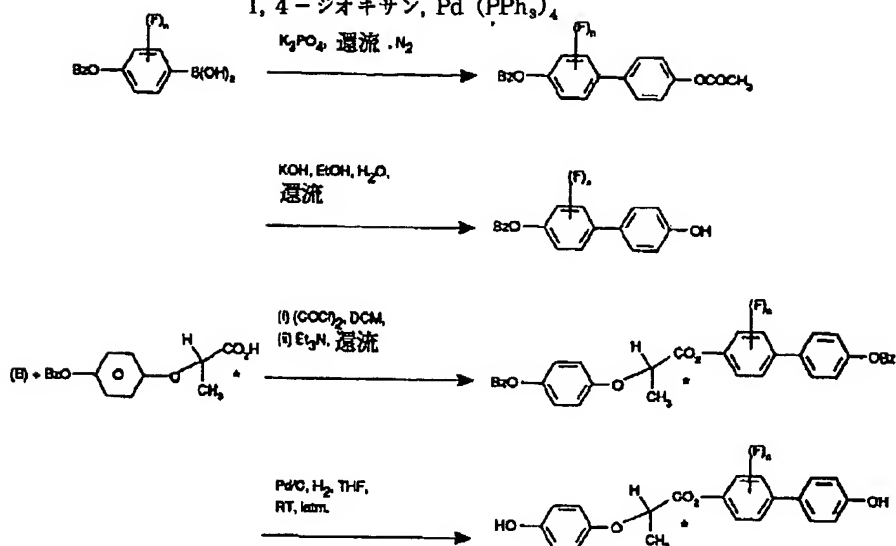
【化30】



スキーム5  
【0055】

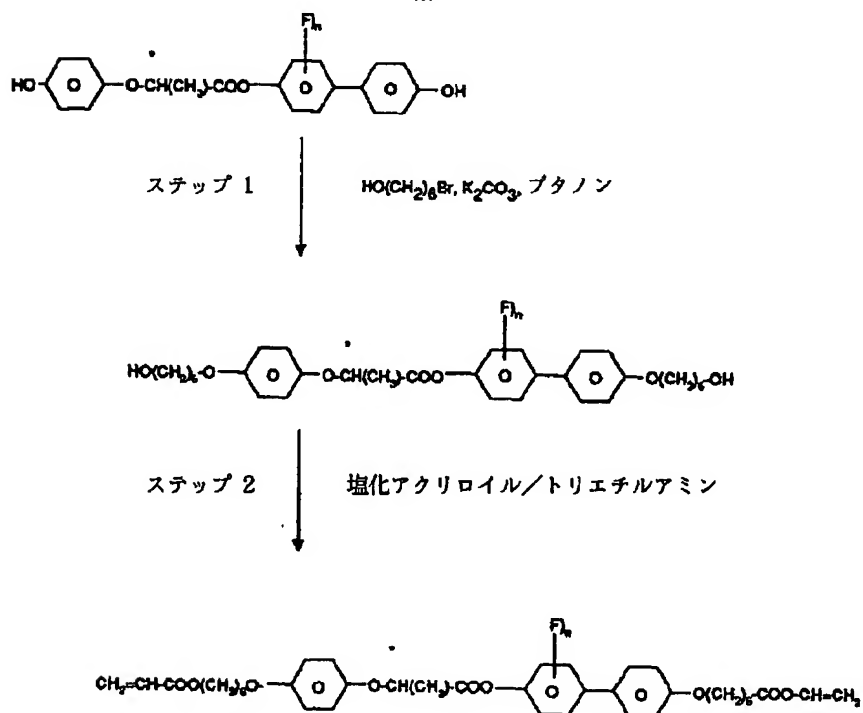
\*【化32】

\*

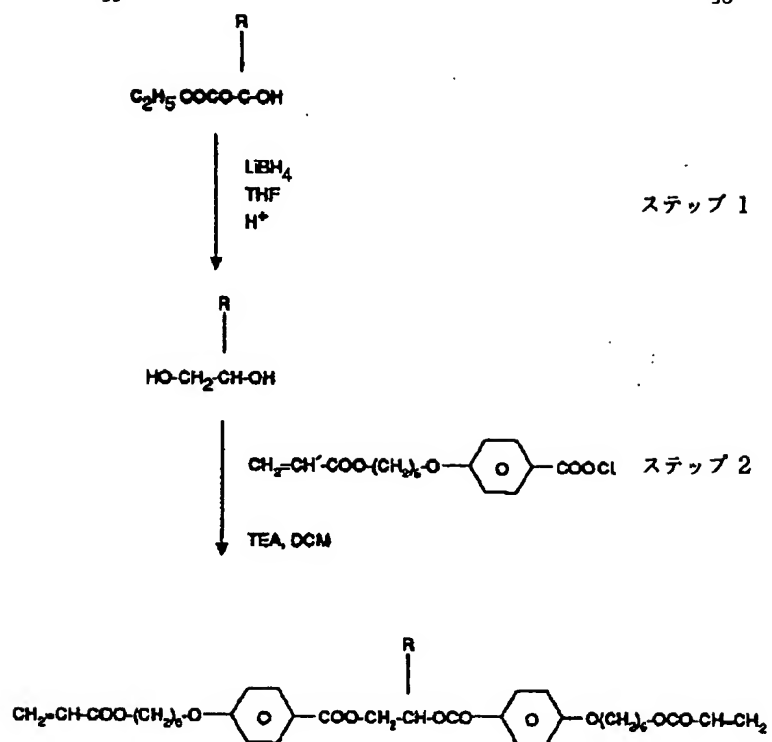
4-ブロモフェニル アセテート  
1,4-ジオキサン, Pd (PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>スキーム6  
【0056】

※【化33】

※

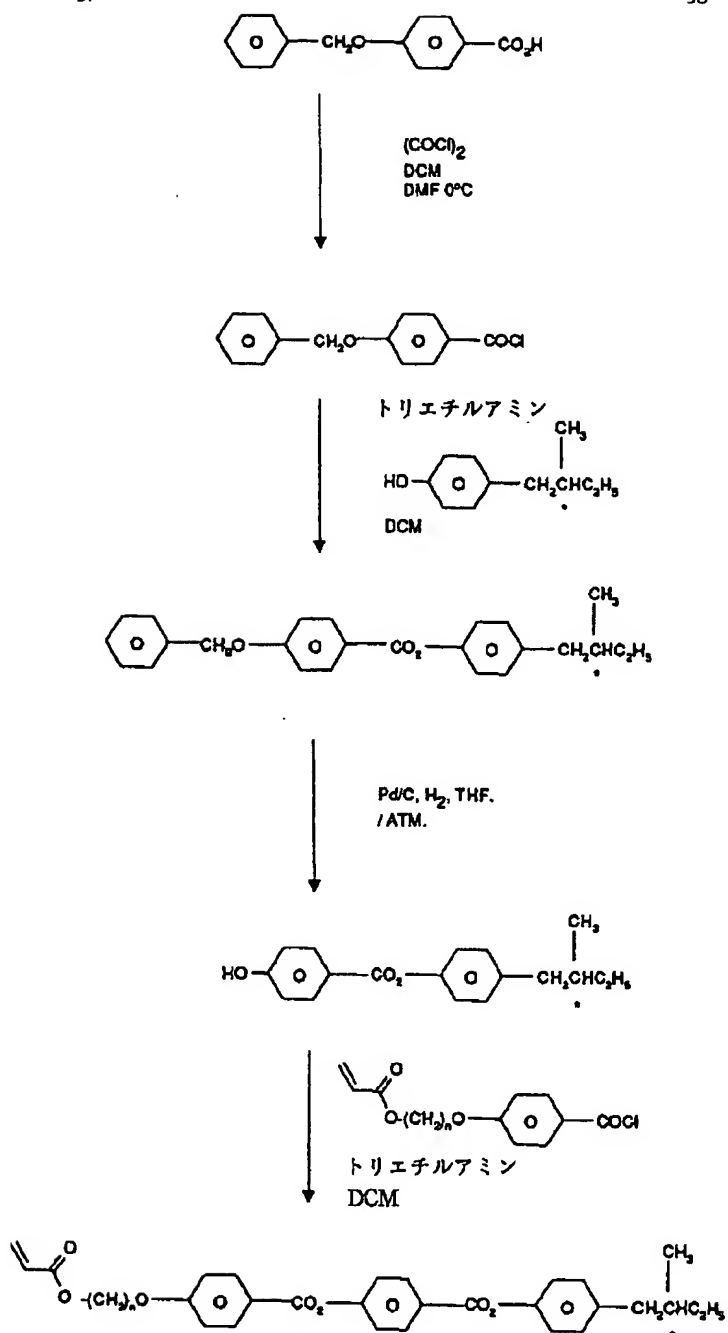
スキーム7  
【0057】

【化34】



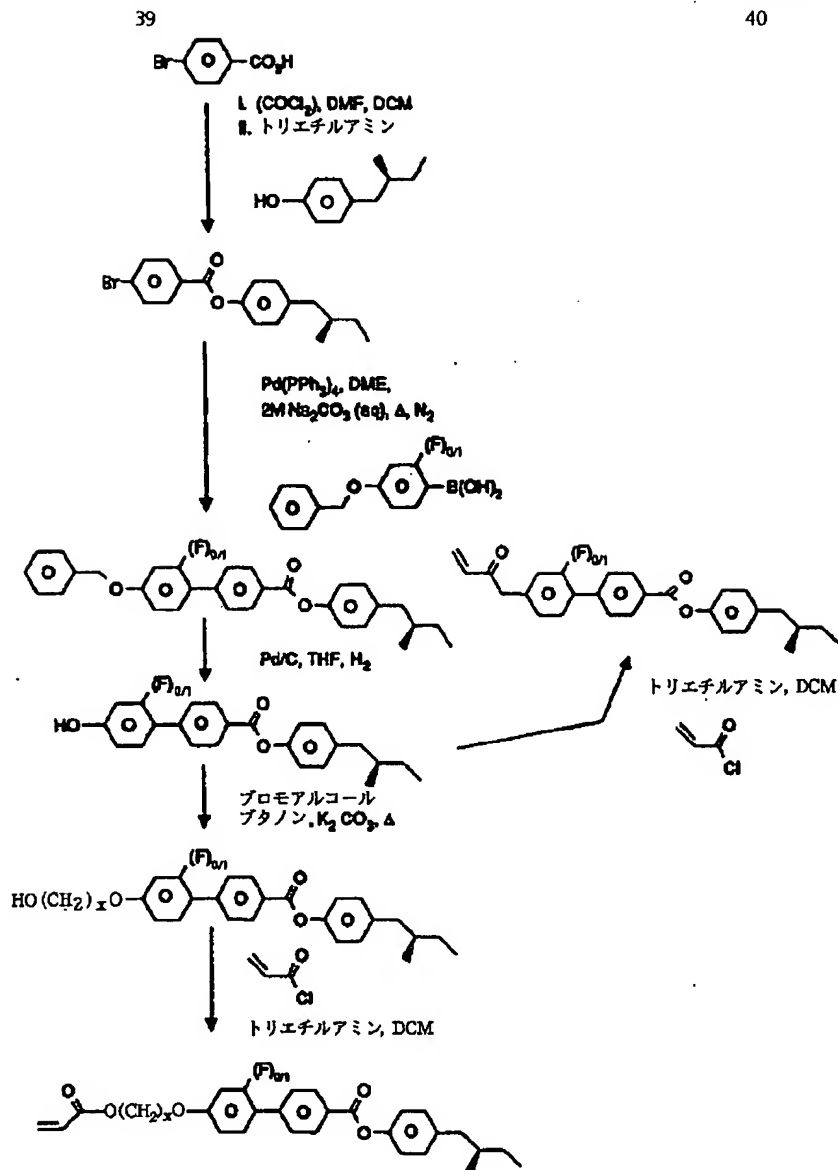
スキーム 8  
[0058]

【化35】



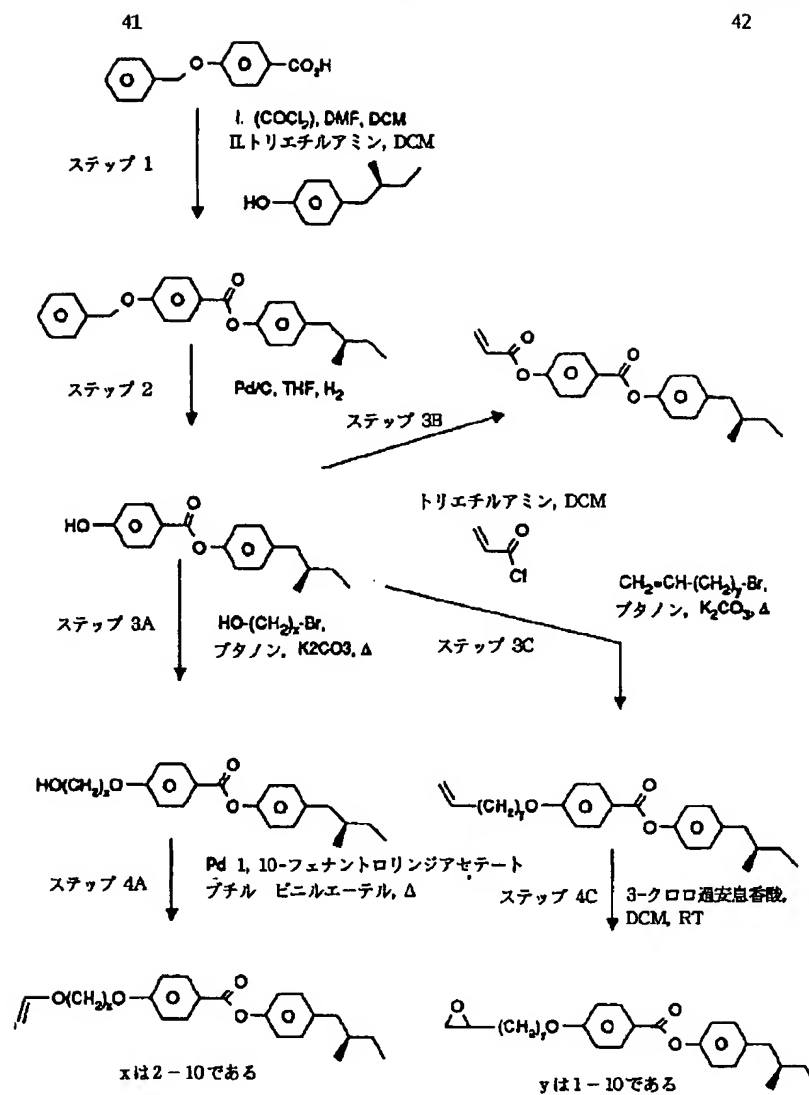
好ましい化合物の製造を次のスキーム9-13に示す。  
 式中xおよびyはそれぞれ独立に2-10、好ましくは  
 6である。

スキーム9  
 【0059】  
 【化36】



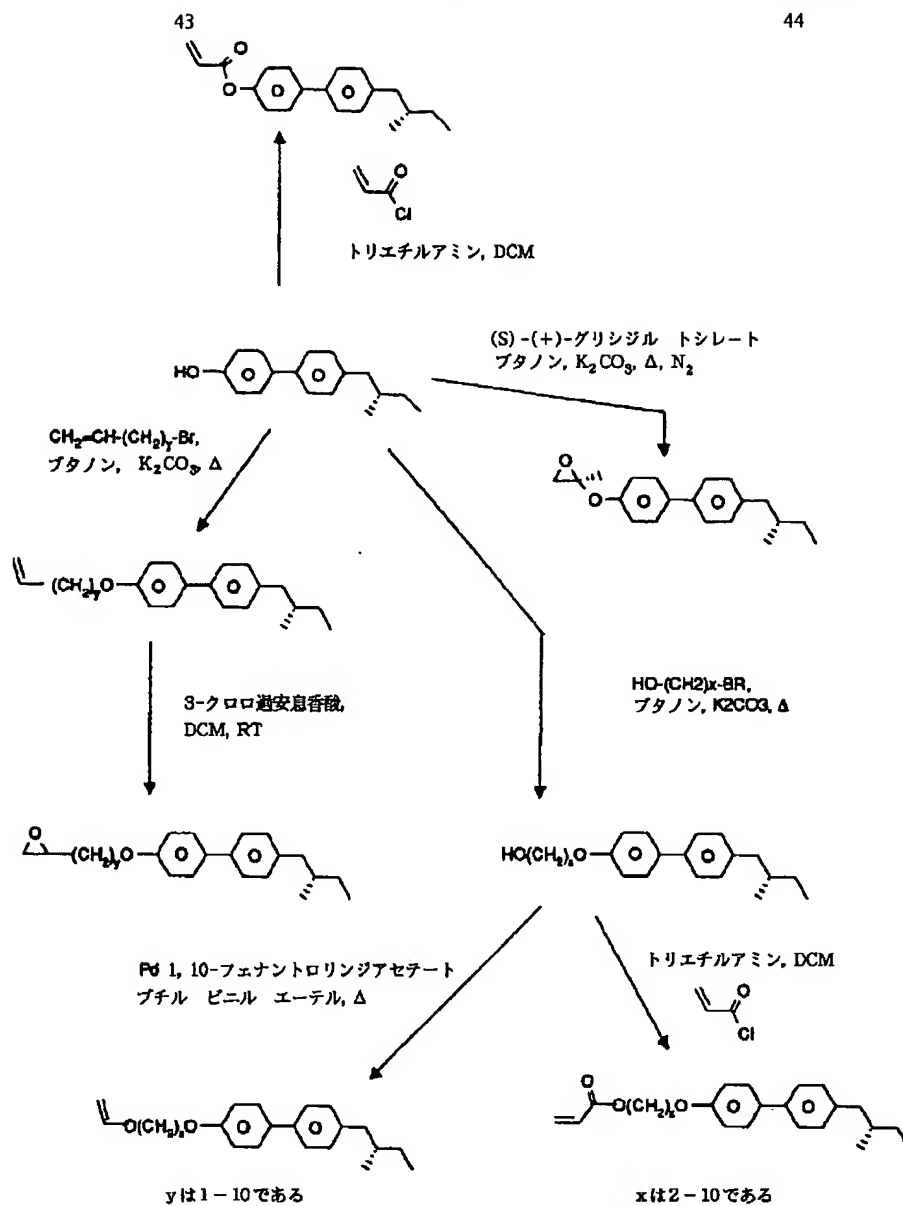
スキーム 10  
【0060】

【化37】



スキーム 11  
【0061】

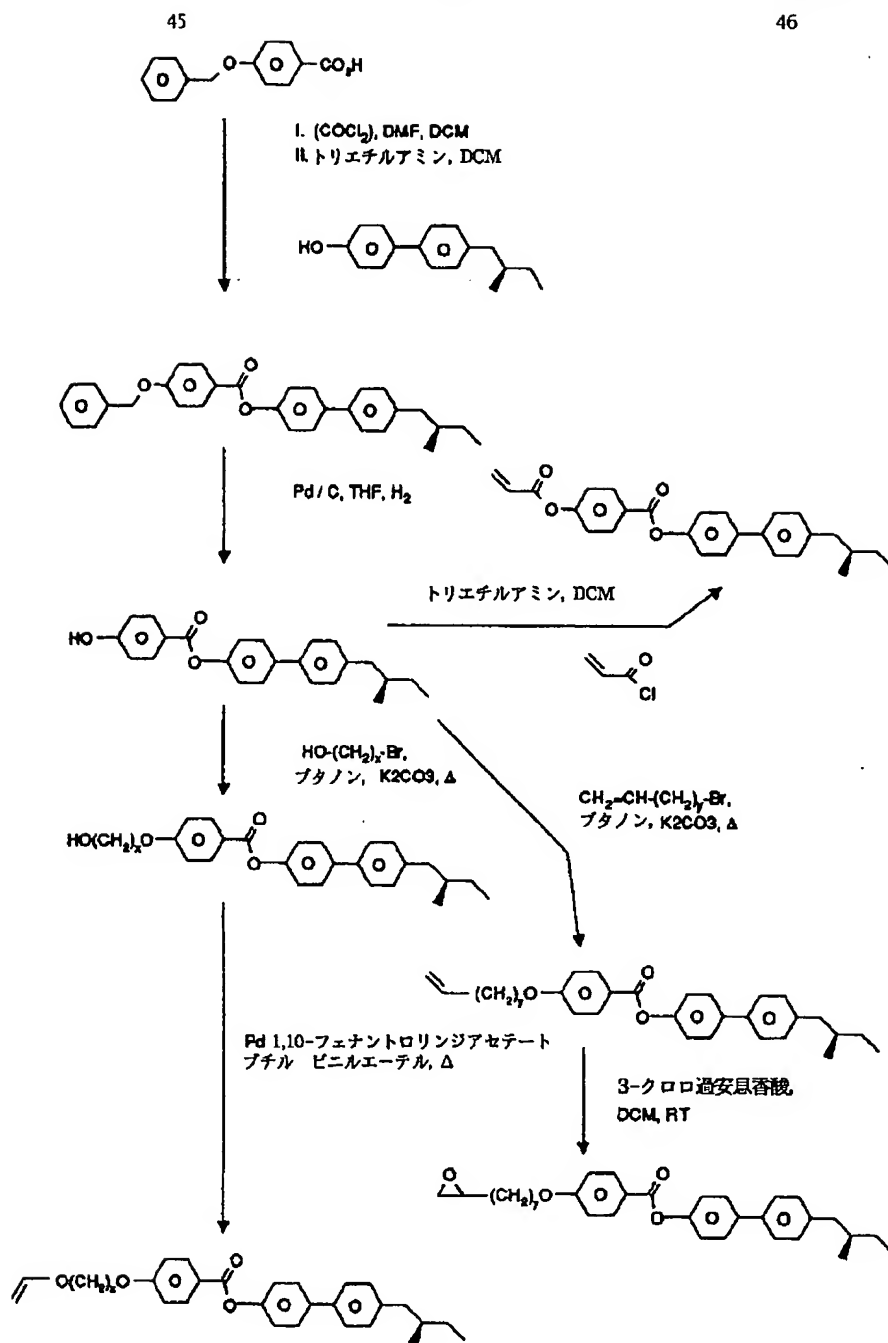
【化38】



スキーム 12  
【0062】

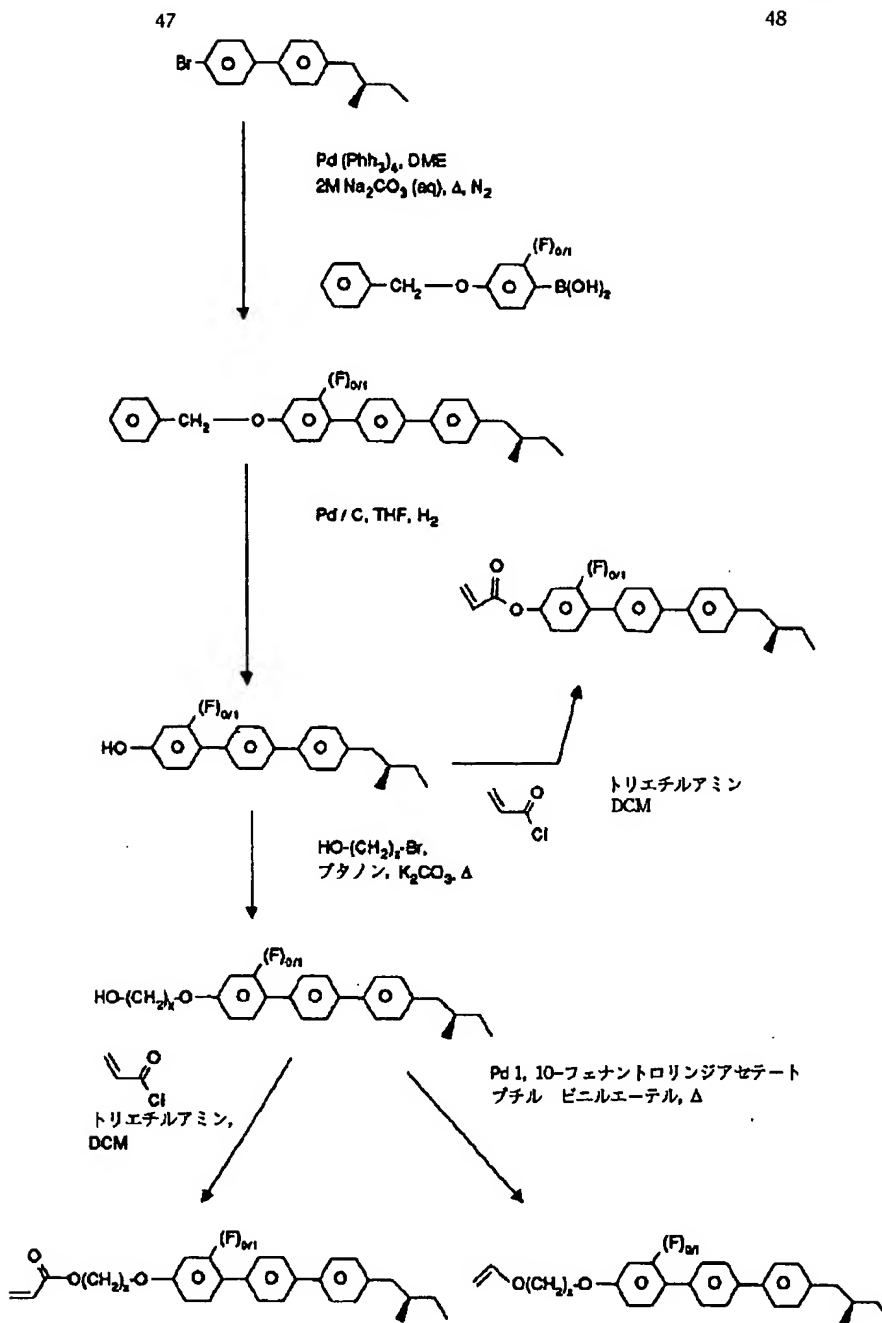
【化39】





スキーム 13  
【0063】

【化40】



本発明のディスプレイは、光透過性の2個の対向するプレート、(以後基板と称する)、を備え、そして、対向する両面上に電極をもち、該電極は例えば $\text{In}$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{SnO}_2$ からつくられている。この電極上には、例えば、ラビングされたポリイミド又はポリアミドの配向層が設けられており、この手段によって本発明の液晶状物質が両電極間に均一に配向し得る。セルは、このようにして形成され、かつ、すき間を例えばリング形状の部材によって密閉する電極を備えた基板をアレンジし、そしてこの基板とリングの間のスペースを本発明による液晶状物

質で満たすことによってつくられる。実際には、上記リングの代りにエポキシ化合物の接着層を使用することができる。

【0064】前記液晶状物質は、各電極層を設けた2個の基板間に毛管現象的に満たすことができ、次いで引き、例えばUV光による照射によって硬化される。このとき、光開始剤、例えばIrgacure(商標)の存在下で行われるのが好ましい。これとは別の、可能ではあるが魅力の少ない技術は、ある基板上にLC物質をコーティングし、続いて硬化させることからなる。このフ

フィルムは剥すことができ、電極層が設けられた2個の基板間に配置される。また、前記LC物質を表面に使用した基板を電極層とすることもでき、したがって第2の電極層、場合によっては第2の基板、をコーティング後硬化させたフィルム上に設けることによって電気光学的システムを得ることができる。

【0065】本発明の電気光学的システムは光反射的又は光透過的に操作可能であり、したがって少くとも1つの電極及び、もし存在するなら、附随する基板は透明である。両システムとも慣習的に偏光子(Polarizer)を含んでおらず、その結果非常に高い光伝達を得られ、したがって、例えばTNまたはSTNセルのような従来の液晶システムと比較して、これらシステムの生産に際して顕著な技術簡素化となる。

【0066】一般に、正の誘電異方性を有するネマチック液晶が望ましい。その訳は、これらの混合物は、そのような混合物の薄いフィルムをホモトロピック配向[オン(on)状態の場合(field)]に、したがって澄んだ透明状態に見えるように、電気的に切替えることが必要な装置に使用されるからである。一方、オフ(off)状態はセル内の配向によって決定され、通常均一(ホモジニアス)であり、これはフォーカルコニック(稍散乱)かグランジャン(着色)のいずれかの状態を与える。電圧の印加とその除去の方法によって、オフ状態の場合、着色したグランジャン状態か又は僅かに散乱するフォーカルコニック状態に切替えることができる。さらに、少量の液晶を加えることによって各々の状態を安定化することができ、一方の状態が着色(グランジャン組織)しているか又は本質的に透明かあるいは僅か光散乱(フォーカルコニック)している双安定装置を得ることができる。黒い背景に対して置かれた時は、着色と黒との間のコントラストがはっきりと見られる。

【0067】色は、次式に従ってコレステリックらせん構造のピッチ長さによって変る:

$$I_{\max} = n_o P \sin \theta$$

式中、 $n_o$ はLCの平均屈折率、Pはピッチの長さ、 $\theta$ は視角を表わす。

【0068】キラルなドーピング剤をネマチックホストに加えた時得られるピッチ長さは、LC分子の偏光能に依存する。LC分子の偏光性が大きければ大きい程得られるピッチ長さは狭く(より高いねじり力)、したがって\*

\* 非極性ホストを使用することは、所与の色をつくりだすのに必要なキラルドーピング剤の量を著しく変え得る。このキラル成分の“混合物”(ブレンド)の他の応用は、それらを反応性液晶(例えば式IIIの液晶)と混合し、薄いフィルムにコーティングでき、かつ、着色した薄いポリマーフィルムを得るためにUV光によって重合できるキラル着色反応性LC混合物をつくることである。それは、前述のように、非反応性キラルLCを20-30%含有しており、それ故ポリマー含量は70-80%である。

【0069】セルの厚さが増加するにつれて立上がり時間(rise time)が増加するが、減衰時間(decay time)は一定に留まる。この減衰時間はネットワーク分子の量が増加するにつれて急速に減少する。それ故、考慮されるのはセルの厚さではなく、ネットワーク分子間の平均距離である。このことが、通常のネマチックセルにおける減衰時間(数百ミリ秒)と比較しての短い減衰時間を説明している。さらに特別に、数ミリ秒の減衰時間を得ることができる。

【0070】前記新規なキラル反応性液晶状化合物及び組成物は、種々の異なる光学的及び電気光学的応用に使用できるコレステリックフィルムをつくるのに非常に適している。さらに、それらは装飾的使用のための着色フィルムとして有用である。それらのうちのあるものはサーモクロミズム(熱変色性)を示すので、温度指示計として使用でき、特に重合の程度によって可逆又は不可逆温度計として使うことができる。

【0071】

【実施例】本発明に従う液晶状物質の製造についての以下の実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。

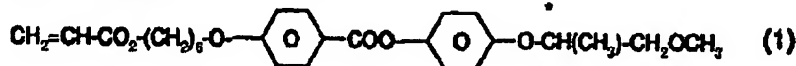
【0072】メソゲン相を次のように略号をつける:

K	結晶状
N	ネマチック
S	スメチック
BP	ブルーフェーズ(青色相)
N*	キラルネマチック(コレステリック)
HTP	らせんねじり力

【0073】[実施例1]式(1):

【0074】

【化41】



で表わされるキラル反応性液晶状化合物を、スキーム1に示した一連の反応ステップを経由して製造した。スキーム1のステップ6において、ステップ5で得られた1モルのフェノール及び1.1モルの塩化ベンゾイルを1リットルのジクロルメタン中に溶解させる。1.1モル

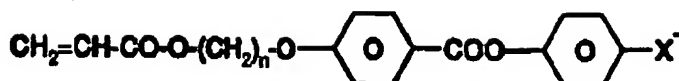
のトリエチルアミンを加え、この混合物を室温で3時間攪拌する、K50.8(S<sub>A</sub>-9)1.類似的に以下の化合物が得られる:

【0075】

【化42】

51

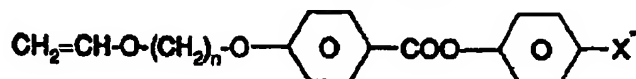
52



X*	n	相転移 [°C]
-OC*H(CH <sub>3</sub> ) -CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	4	K341
-OC*H(CH <sub>3</sub> ) -CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	2	K731
-OC*H(CH <sub>3</sub> ) -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6	K55 (S <sub>A</sub> -4) 1
-OC*H(CH <sub>3</sub> ) -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4	K301
-OC*H(CH <sub>3</sub> ) -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2	K651
-OC*H(CH <sub>3</sub> ) -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6	K67 (S <sub>A</sub> -8) 1
-OC*H(CH <sub>3</sub> ) -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4	K43. 51
-OC*H(CH <sub>3</sub> ) -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	K641
-CH <sub>2</sub> C*H(CH <sub>3</sub> ) -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6	K35 (S <sub>A</sub> -8) 1
-CH <sub>2</sub> C*H(CH <sub>3</sub> ) -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5	K38 (S <sub>A</sub> +1. 5) 1
-CH <sub>2</sub> C*H(CH <sub>3</sub> ) -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4	K441
-CH <sub>2</sub> C*H(CH <sub>3</sub> ) -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3	K481
-CH <sub>2</sub> C*H(CH <sub>3</sub> ) -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	K511

[0076]

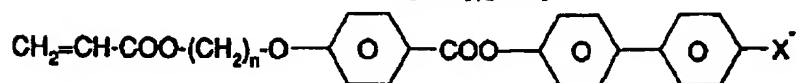
\* \* 【化43】



X*	n	相転移 [°C]
-OC*H(CH <sub>3</sub> ) -CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	6	
-CH <sub>2</sub> C*H(CH <sub>3</sub> ) -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6	K52 (S <sub>A</sub> 31. 8N* 3 7. 6) 1
-CH <sub>2</sub> C*H(CH <sub>3</sub> ) -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4	
-CH <sub>2</sub> C*H(CH <sub>3</sub> ) -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	

[0077]

※30※ 【化44】



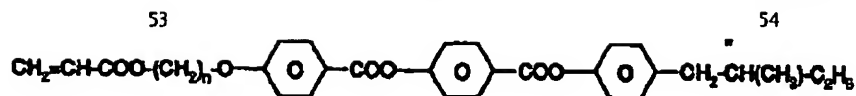
X*	n	相転移 [°C]
-CH <sub>2</sub> -C*H(CH <sub>3</sub> ) -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6	K81 (S65) N* 13 1BP131. 31
-CH <sub>2</sub> -C*H(CH <sub>3</sub> ) -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5	K74 (S59. 3) N* 138. 8BP139. 2
-CH <sub>2</sub> -C*H(CH <sub>3</sub> ) -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4	K89. 5 (S56. 5) N 135. 3BP135. 91
-CH <sub>2</sub> -C*H(CH <sub>3</sub> ) -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3	K87 (S60) N* 14 2. 8BP143. 2
-CH <sub>2</sub> -C*H(CH <sub>3</sub> ) -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	K86 (S55. 7) N* 1 25. 2BP125. 71
-OC*H(CH <sub>3</sub> ) -CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	6	

[0078]

【化45】

(28)

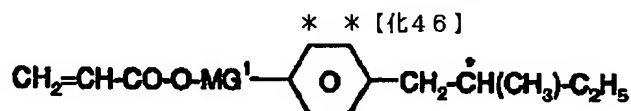
特開平7-258638



(スキーム8によって製造)

n	相転移 [°C]
2	
4	
6	K 83 S <sub>A</sub> 108.8 N° 1 39.5 BP 139.8 I

【0079】



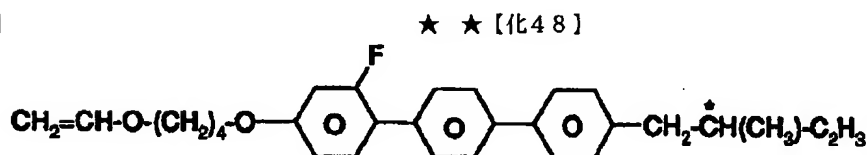
(スキーム9-12により製造)

※ 【化47】

【0080】

Mg <sup>1</sup>	相 転 移	HTP
	K 94 (S 79) S <sub>A</sub> 143 N° 154 BP 154.7 I	4.31
	K 126 N° 221.9 (BP 220) I	4.63
	K 43 (N° 18) I	6.95
	K 38 I	6.80
	K 109 N° 204 I	5.19

【0081】



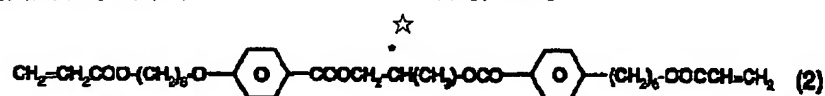
(スキーム13により製造)

K 67.4 S<sub>A</sub> 92 N° 135 I

【0082】【実施例2】式(2) :

☆ 【化49】

【0083】

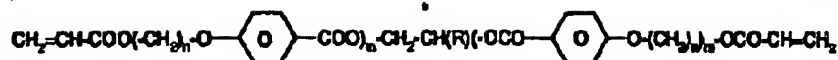


で表わされるキラル反応性液晶状化合物を、スキーム7で示した一連の反応ステップを経由して製造した。このものは次のような相シーケンス K 3 1 1. を示した。DCMはジクロロメタンである。スキーム7のステップ2において、2リットルのジクロロメタン中、1モルの(S)-(-)-1, 2プロパンジオールと2. 1モル

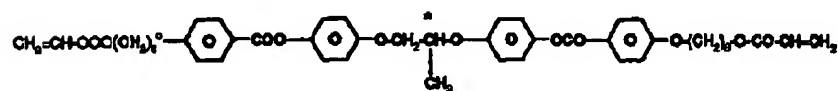
のアクリロイルオキシヘキシルオキシベンゾイルクロリドを含む溶液に、2. 2モルのトリエチルアミンを滴下しながら加えた。これを室温で4時間攪拌した。水性処理とクロマトグラフィにより化合物(2)が得られた。

【0084】

【化50】



n	m	R
8	1	$\text{C}_6\text{H}_5$ K 59.11
-	0	$\text{C}_6\text{H}_5$ 液

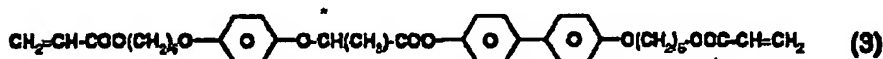


【0085】【実施例3】次式(3)：

\*【化51】

【0086】

\*

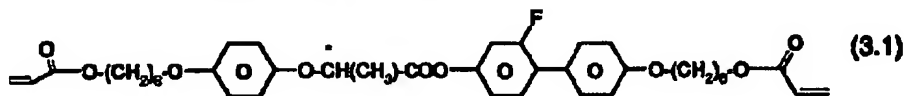


で表わされる反応性液晶状化合物(3)をスキーム5及び6に示した一連の反応ステップを経由して製造した。スキーム6のステップ2において、スキーム6のステップ1で得られたエステルと2リットルのジクロロメタン中の2.1モルのアクリロイルクロリドからなる溶液中に、2.2モルのトリエチルアミンを滴下して加えた。この※

※反応混合物を室温で4時間攪拌した。水性処理とクロマトグラフィにより化合物(3)が得られた。次式(3.1)：

【0087】

【化52】

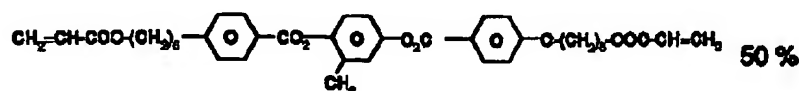
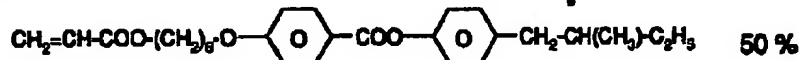


で表わされる化合物が類似的につくられる。

★【0088】

【実施例4】次式：

★【化53】



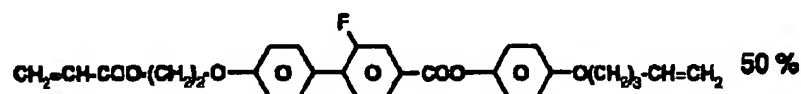
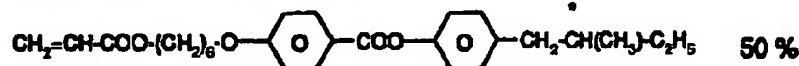
からなる混合物を調整した。この混合物はK40Ch59Iを示し、580nmの最高反射波長で選択的に反射する。このものに0.467重量%の光開始剤(略号KB1)を添加し、得られた混合物を0.5重量%の16μmスプレーとともにラビングされたPVAの上に直接配向させ、充分な重合を達成するよう光重合させた。☆

☆これにより580nmの選択的最高反射をするキラル重性ネットワークが得られた。

【0089】【実施例5】次式：

【0090】

【化54】



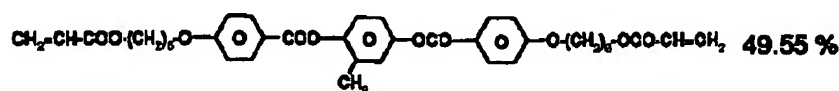
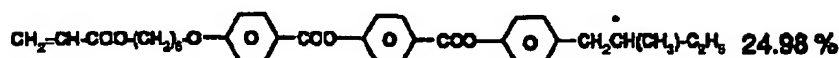
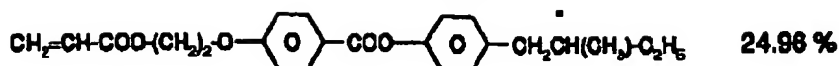
からなる混合物を調整した。この混合物はK16Ch62Iを示し、580nmで選択的に反射する。このもの

を光重合前に、実施例4に示したように配向させた。

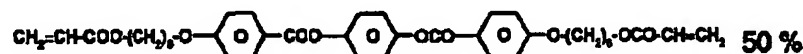
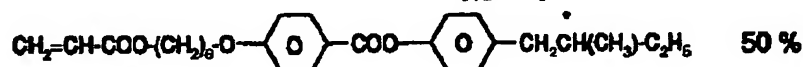
【0091】【実施例6】次式：

【0092】

\* \* 【化55】



及び光開始剤0.5%からなる混合物を調整した。この ※【0093】【実施例7】次式：  
ものはK52-68Ch90-5Iを示し、緑色を呈す 【0094】  
る。 ※【化56】

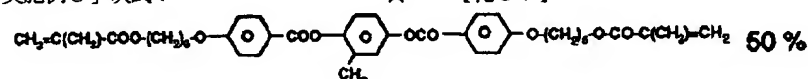


からなる混合物を調整した。緑色が現われる。

★【0096】

【0095】【実施例8】次式：

★【化57】



からなる混合物を調整した。

☆させた。

【0097】

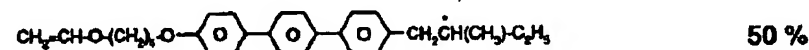
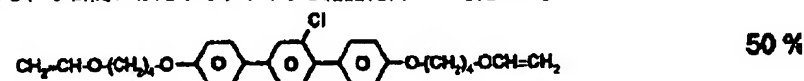
30 【0098】【実施例9】次式：

K45N<sup>+</sup>61I  $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$ 

【0099】

室温まで過冷却し、3日間にわたってゆっくりと結晶化さ

【化58】



からなる混合物を調整した。

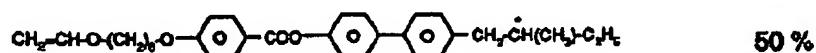
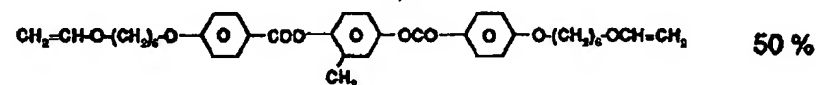
◆【0100】【実施例10】次式：

K38-68(N<sup>+</sup>60)I  $\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$ 

40 【0101】

室温に過冷却し、3日間にわたってゆっくりと結晶化さ  
せた。

【化59】



からなる混合物を調整した。

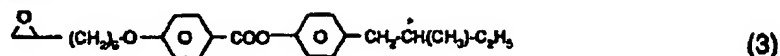
50 K41N<sup>+</sup>89I $\lambda_{\text{max}} = 580 \text{ nm}$

0℃に過冷却し、一夜にかけて結晶化させた。

\*【0103】

【0102】【実施例11】次式(3)：

\*【化60】



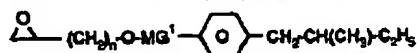
で表わされるキラル反応性液晶状化合物をスキーム10  
における一連の反応ステップ経由で製造した。スキーム  
10のステップ4Cにおいて、ステップ3Cで得られた  
1モルの4-(2-メチルブチル)フェニル4-オクタ  
-7エチルベンゾエートと1.1モルの3-クロロ過安  
息香酸とを1リットルのジクロロメタン中に溶解し、室※10



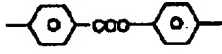
※温で3時間攪拌した。得られた製品はK29(N\*2  
6.3)Iを示し、HTP=4.56であった。

【0104】類似的に以下の化合物：

【0105】

【化61】



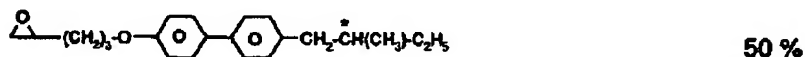
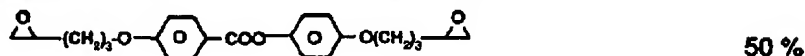
n	MG'	相 転 移 (°C)	HTP
1		K 67 I	5.73
3		K 48 I	6.25
6		K 74 (S <sub>1</sub> 41 S <sub>2</sub> 65) N* 157.4 BP 157.7 I	4.21

が得られる。

★【0107】

【0106】【実施例12】次式：

★【化62】



からなる混合物を調整した。

☆せた。

K50-55(N\*44.7)I  $\lambda_{\text{max}} = 530$

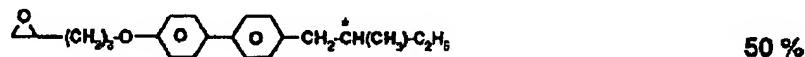
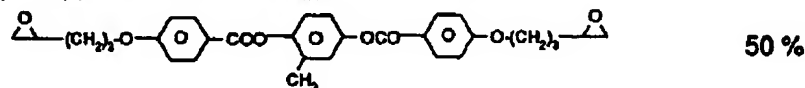
【0108】【実施例13】次式：

nm

【0109】

室温に過冷却し、3日間にわたってゆっくりと結晶化さ☆

【化63】



からなる混合物を調整した。

◆【0110】【実施例14】次式：

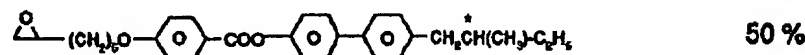
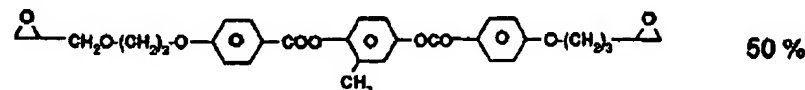
K42-75N\*85-89I  $\lambda_{\text{max}} = 530 -$

【0111】

540nm

【化64】

室温に過冷却し、一夜かけて結晶化させた。





61

62

からなる混合物を調整した。

K49N° 135.41  $\lambda_{max} = 620 \text{ nm}$

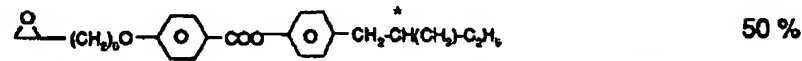
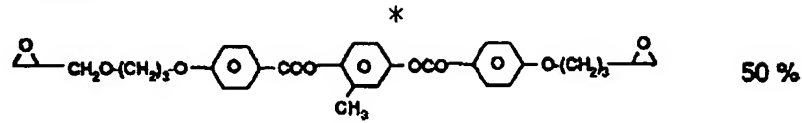
室温に過冷却し、一夜にわたって結晶化させた。

【実施例15】

\*【0112】次式：

【0113】

【化65】



からなる混合物を調整した。

K21N° 531  $\lambda_{max} = 515 \text{ nm}$

室温に過冷却したが結晶化しなかった。

【0114】

【発明の効果】本発明の新規なキラル反応性液晶状化合物及び組成物は、コレステリックフィルムをつくるのに※

※非常に適しており、種々の異なる光学的及び電気光学的応用に使用することができる。又、前記液晶状化合物及び組成物は装飾的に使用するための着色フィルムとして有用であり、そのうちのあるものはサーモクロミズムを示すので温度指示計として使用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 マーク グールディング  
イギリス国 ビーエイチ14 8ティービー  
ドーセット ブール ローワー パーク  
ストーン フラット 3 ドゥランド ロ  
ード 20

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 14 年 5 月 22 日 (2002. 5. 22)

【公開番号】特開平 7-258638

【公開日】平成 7 年 10 月 9 日 (1995. 10. 9)

【年通号数】公開特許公報 7-2587

【出願番号】特願平 7-35170

【国際特許分類第 7 版】

C09K 19/38

19/42

G02F 1/13 500

1/1333

【F I】

C09K 19/38

19/42

G02F 1/13 500

1/1333

【手続補正書】

【提出日】平成 14 年 2 月 25 日 (2002. 2. 25)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

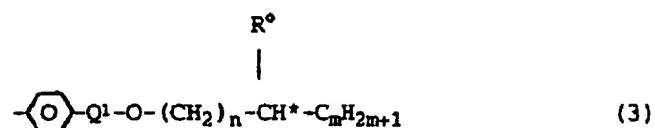
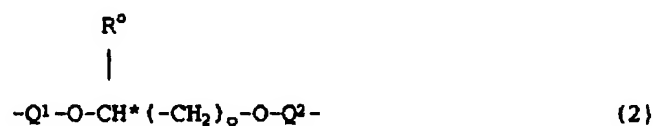
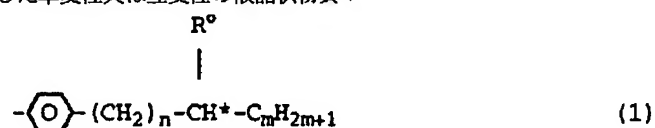
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 重合した単変性又は互変性の液晶状物質\*

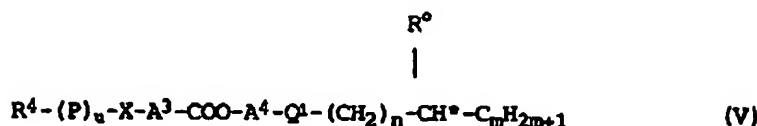
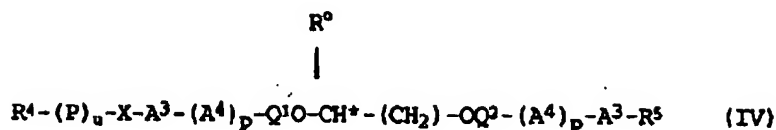
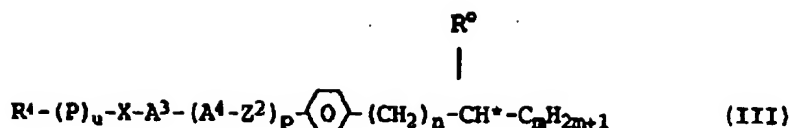
\* 及び低分子量の液晶状物質を含む異方性ゲルの形態をなし、該重合した物質 a) が該低分子量の液晶状物質 b) において永久配向ネットワークを形成する液晶状物質であって、前記重合した物質 a) がキラルな重合可能化合物の (共) 重合によって得ることができることを特徴とする液晶状物質。

【請求項 2】 前記物質 a) が次式 (1) ~ (4) :

【化 1】







〔但し上記式において、 $R^o$ 、 $R^4$ 、 $R^1$ 、 $P$ 、 $X$ 、 $o$ 、 $Q^1$ 、 $Q^2$ 、 $n$ 、 $u$ 及び $m$ は前掲意味と同じであり、 $A^3$ 及び $A^4$ は各々独立に、場合によってフッ素化された1,4-フェニレンでその中の1又は2ケのCH基がNによって置き換えられていてもよく、もしくは1,4-シクロヘキシレンでその中の1又は2つの非隣接のCH<sub>2</sub>基がOで置き換えられていてもよく、 $Z^2$ は $-CO-O-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-C\equiv C-C\equiv C-$ 又は単結合であり、 $P$ は0、1又は2である。〕

から選ばれる少くとも1つのキラル化合物の(共)重合によって得ることができる請求項1乃至4何れかに記載の液晶状物質。

＊【請求項6】 前記物質a)が、 $R^o$ がCH<sub>3</sub>又はC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>である少くとも1つのキラルなメソゲン性化合物の重合によって得ることができる請求項5記載の液晶状物質。

【請求項7】 基板として光透過性の2個の対向するプレートからなり、該プレートには互いに対向する両面上に光透過性材料でなる電極が設けられており、偏光層及びシーリング材料を担っている該電極はプレートの両端間に設けられており、プレートとシーリング材料の間のスペース中に液晶状物質が導入されているディスプレイセルであって、該液晶状物質が請求項1乃至6何れかに示した少くとも2つの異なる液晶状物質で構成されることを特徴とするディスプレイセル。

＊【請求項8】 次式VI：

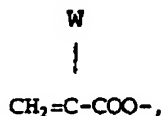


〔但し上式において、 $R^4$ 、 $P$ 及び $u$ は前掲の意味と同じであり、 $MG^1$ はメソゲン性基である。〕

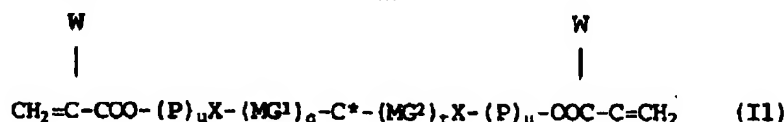
で表わされる少くとも1つの二官能反応性アキラル化合物及び請求項3の式I、好ましくは請求項5の式III〜Vから選ばれる少くとも1つのモノ反応性キラル化合物とからなる共重合性前駆物質。

【請求項9】 式IIIの少くとも1つの二官能反応性アキラル化合物、及び $R^4$ が次式：

〔化6〕



＊



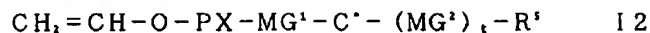
＊【式中、 $W$ はH、Cl又は炭素原子数が1〜5のアルキルである。】で表わされるアクリレートラジカルである式Iの少くとも1つの反応性キラル化合物とからなる請求項8記載の共重合性前駆物質。

【請求項10】 式IIIの少くとも1つの化合物、及び $R^4$ が式CH<sub>2</sub>=CH-O-のビニルエーテルである式Iの少くとも1つの化合物とからなる請求項8記載の共重合性前駆物質。

【請求項11】 次式II：

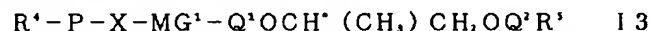
〔化7〕

〔但し上式において、W、P、X、MG<sup>1</sup>、MG<sup>2</sup>、q、u及びtは、請求項3の式Iの場合と同じ意味を有し、C<sup>\*</sup>は、光学的活性基であって請求項2に示した構成要素である式(2)及び式(4)から選ばれる。〕 \*



〔式中、P、X、MG<sup>1</sup>、MG<sup>2</sup>、C<sup>\*</sup>、R<sup>3</sup>及びtは、請求項3の式Iの場合と同じ意味である。〕

〔請求項13〕 a) 請求項8乃至10何れかに記載の共重合性前駆物質または請求項11の式I1又は請求項12の式I2の二官能反応性キラル化合物を、UV開始剤および場合によって添加物の存在下でモノマーの状態※



〔式中、P、X、MG<sup>1</sup>、Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>及びR<sup>5</sup>は、請求項2の式(2)および請求項3の式Iの場合と同じ意味であり、R<sup>4</sup>はCH<sub>2</sub>=C-COO-又はCH<sub>2</sub>=CH-Oである。〕

〔請求項15〕 式I3においてQ<sup>1</sup>及びQ<sup>2</sup>が単結合である請求項14記載の反応性キラル化合物。

〔請求項16〕 式I3のR<sup>5</sup>が炭素原子数15以下の★

\*で表わされる二官能反応性キラル化合物。

〔請求項12〕 式I2で表わされるキラル重合可能化合物。

※において処方する工程と、

b) この処方された前駆物質をその場でUV重合させる工程と

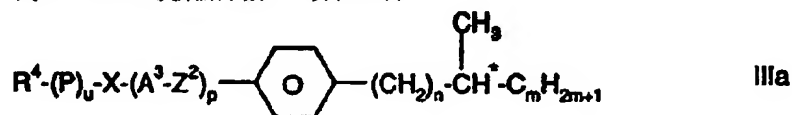
を含む方法により製造されるコレステリックフィルム。

〔請求項14〕 式I3で表わされる反応性キラル化合物。

★アルキル又はアルケニルである請求項14又は15記載のモノ官能反応性化合物。

〔請求項17〕 式I11aで表わされるモノ官能反応性化合物。

〔化8〕



〔式中、R<sup>4</sup>、P、X、A<sup>3</sup>、Z<sup>2</sup>、u及びnは、請求項5の式I11の場合と同じ意味を有し、pは1又は2、mは2~10の間の整数である。〕

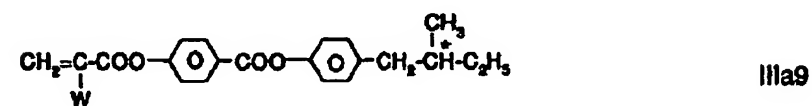
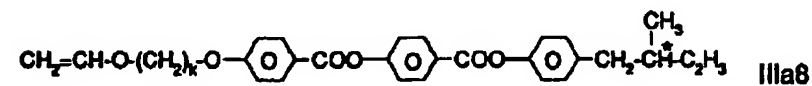
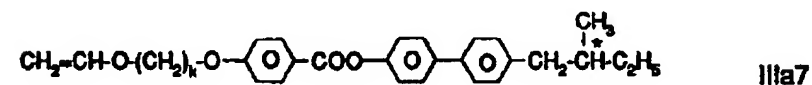
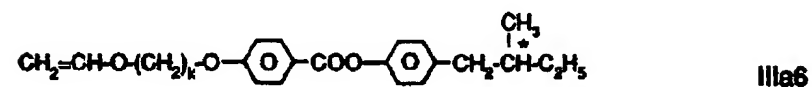
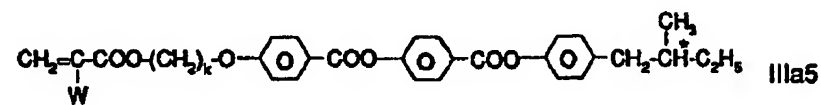
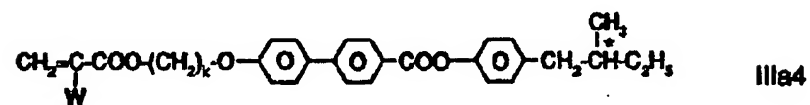
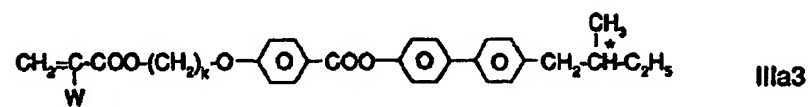
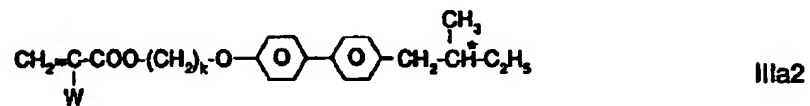
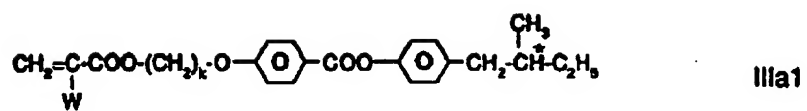
〔請求項18〕 式I11aのnが1であり、かつ、mが2である請求項17記載のモノ官能反応性化合物。

〔請求項19〕 MG<sup>1</sup>及びMG<sup>2</sup>は、請求項4に記載される群より選ばれることを特徴とする請求項12又は1

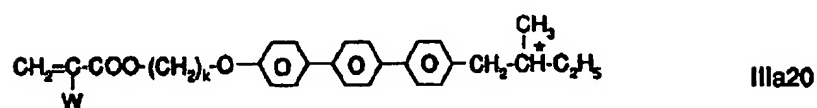
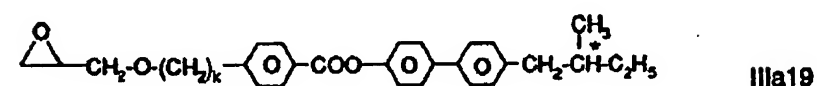
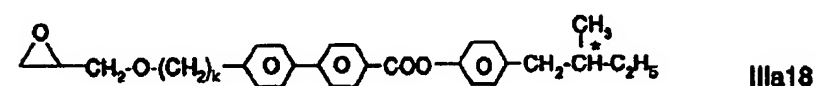
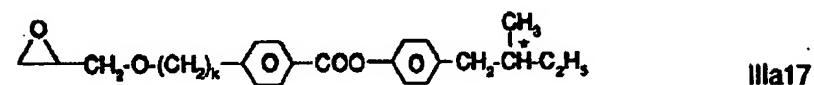
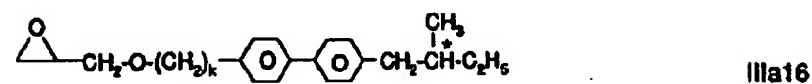
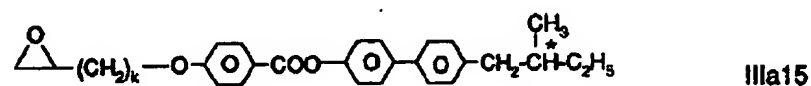
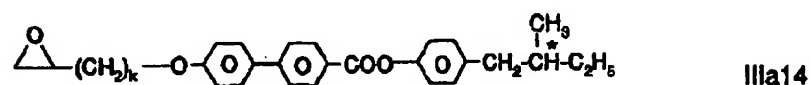
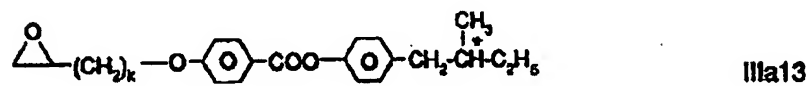
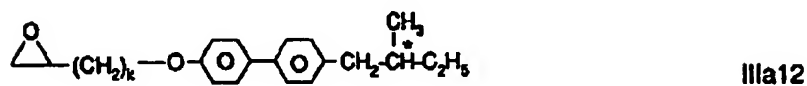
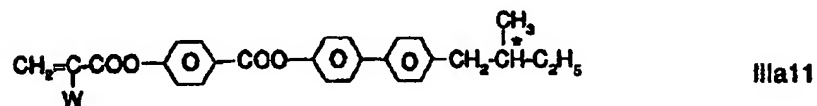
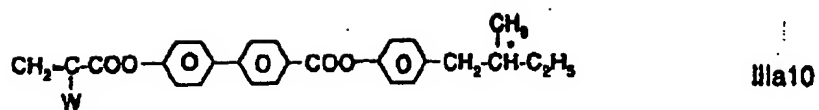
4記載の反応性キラル化合物。

〔請求項20〕 式I11aは、以下の式I11a1~I11a23より選ばれることを特徴とする請求項17又は18記載の反応性キラル化合物。

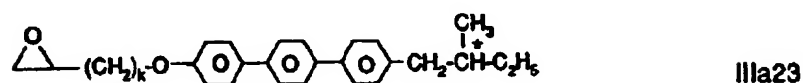
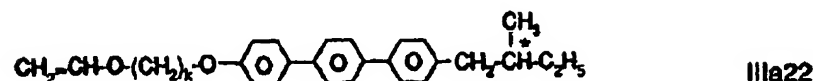
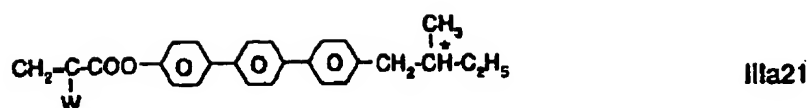
〔化101〕



【化102】



【化103】



【請求項21】  $\text{MG}^1$ 及び $\text{MG}^2$ は、請求項4に記載される群より選ばれることを特徴とする請求項8乃至11何れかに記載の共重合性前駆物質。

【請求項22】 a) 請求項21に記載の共重合性前駆物質を、UV開始剤および場合によって添加物の存在下でモノマーの状態において処方する工程と、

b) この処方された前駆物質をその場でUV重合させる工程と

を含む方法により製造されるコレステリックフィルム。

【請求項23】 請求項1乃至6何れかに記載の液晶状物質、請求項8乃至10何れかに記載の共重合性前駆物質、請求項11、12、14又は15記載のキラル化合物、請求項16乃至18何れかに記載のモノ官能反応性化合物、請求項19又は20記載の反応性キラル化合物あるいは請求項21記載の共重合性前駆物質を用いて製造される光学的コレステリックフィルム。

【請求項24】 請求項1乃至6何れかに記載の液晶状物質、請求項8乃至10何れかに記載の共重合性前駆物質、請求項11、12、14又は15記載のキラル化合物、請求項16乃至18何れかに記載のモノ官能反応性化合物、請求項19又は20記載の反応性キラル化合物あるいは請求項21記載の共重合性前駆物質を用いて製造される電気光学的コレステリックフィルム。

【請求項25】 請求項1乃至6何れかに記載の液晶状物質、請求項8乃至10何れかに記載の共重合性前駆物質、請求項11、12、14又は15記載のキラル化合物、請求項16乃至18何れかに記載のモノ官能反応性化合物、請求項19又は20記載の反応性キラル化合物あるいは請求項21記載の共重合性前駆物質を用いて製造される温度指示計。

物、請求項16乃至18何れかに記載のモノ官能反応性化合物、請求項19又は20記載の反応性キラル化合物あるいは請求項21記載の共重合性前駆物質を用いて製造される装飾的使用のための着色フィルム。

【請求項26】 請求項1乃至6何れかに記載の液晶状物質、請求項8乃至10何れかに記載の共重合性前駆物質、請求項11、12、14又は15記載のキラル化合物、請求項16乃至18何れかに記載のモノ官能反応性化合物、請求項19又は20記載の反応性キラル化合物あるいは請求項21記載の共重合性前駆物質を用いて製造される温度指示計。

【請求項27】 請求項1乃至6何れかに記載の液晶状物質、請求項8乃至10何れかに記載の共重合性前駆物質、請求項11、12、14又は15記載のキラル化合物、請求項16乃至18何れかに記載のモノ官能反応性化合物、請求項19又は20記載の反応性キラル化合物あるいは請求項21記載の共重合性前駆物質を用いて製造される可逆温度計。

【請求項28】 請求項1乃至6何れかに記載の液晶状物質、請求項8乃至10何れかに記載の共重合性前駆物質、請求項11、12、14又は15記載のキラル化合物、請求項16乃至18何れかに記載のモノ官能反応性化合物、請求項19又は20記載の反応性キラル化合物あるいは請求項21記載の共重合性前駆物質を用いて製造される不可逆温度計。